N° d'ordre : 465

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Ronan LE DRED

Ingénieur Chimiste E. S.C. M.

Attaché de Recherche au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'UN INTERSTRATIFIÉ MICA - VERMICULITE
FORMATION DE COMPLEXES SALINS INTERFOLIAIRES
RÉACTION D'OXYDO - RÉDUCTION AU SEIN DU FEUILLET SILICATÉ

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Mai 1968 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. J. Byé ..... Président

S. Goldsztaub .....
R Wey..... } Examinateurs
J J. Fripiat.....

N° d'ordre : 465

THÈSES

présentées à la

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

Ronan LE DRED

Ingénieur Chimiste E. S. C. M.
Attaché de Recherche au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE D'UN INTERSTRATIFIÉ MICA - VERMICULITE
FORMATION DE COMPLEXES SALINS INTERFOLIAIRES
RÉACTION D'OXYDO - RÉDUCTION AU SEIN DU FEUILLET SILICATÉ

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 25 Mai 1968 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. J. Byé ..... Président
S. Goldsztaub ..... } Examinateurs
R. Wey ..... }
J. J. Fripiat ..... }

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE STRASBOURG

FACULTE DES SCIENCES

Doyen : Professeur J.H. VIVIEN

Doyens Honoraires : A. KIRRMANN, P. LACROUTE, H.J. MARESQUELLE, G. MILLOT

Professeurs Honoraires : P. de BEAUCHAMP, L. BOISSELET, H. CARTAN, G. CERF, C. CHABAUTY, A. CHRETIEN, J. DENY, Ch. EHRESMANN, M. FRECHET, Mle S. GILLET, A. HEE, R. HOCART, A. KIRRMANN, G. LEMEE, P. L'HERITIER, A. LICHNEROWICZ, L. NEEL, Ch. SADRON, E. TERROINE, R. THIRY, H. VILLAT, H. WEISS, Et. WOLFF, J. YVON.

Maître de Conférences Honoraire : R. WEIL.

Professeurs :

H.J. MARESQUELLE.....	T.	Biologie végétale
A. ROUSSEL.....	T.	Calcul différentiel et intégral et théorie des fonctions
H. FORESTIER.....	T.	Chimie générale
J. ROTHE.....	T.	Physique du Globe
P. LACROUTE.....	T.	Astronomie
J.H. VIVIEN.....	T.	Zoologie et Embryologie expérimentale
A. MAILLARD.....	T.	Physicochimie du Pétrole
S. GORODETZKY.....	T.	Physique Générale et Physique nucléaire
L. SACKMANN.....	T.	Mécanique des Fluides
J. BYE.....	T.	Chimie Physique
R. LOMBARD.....	T.	Chimie organique
Mle M. PEREY.....	T.	Chimie nucléaire
S. GOLDSZTAUB.....	T.	Minéralogie et Pétrographie
P. JOLY.....	T.	Biologie générale
H. BENOIT.....	T.	Physicochimie macromoléculaire
P. CUER.....	T.	Physique générale et physique corpusculaire
G. MILLOT.....	T.	Géologie et Paléontologie
R. LECOLAZET.....	T.T.P.	Physique du Globe
H. SAUCIER.....	T.T.P.	Minéralogie
R. ROHMER.....	T.	Chimie minérale
Mle A. GAGNIEU.....	T.T.P.	Botanique
S. NIKITINE.....	T.	Physique générale
F. STUTINSKY.....	T.	Physiologie générale
B. WURTZ.....	T.T.P.	Chimie biologique
J. BRENET.....	T.	Electrochimie
G. OURISSON.....	T.T.P.	Chimie

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552712_0017

A. COCHE	T.T.P.	Physique nucléaire
R. CERF	T.	Physique générale
J. FRENKEL	T.T.P.	Mathématiques
P. TAGLANG	T.	Physique
J.P. LONCHAMP	T.T.P.	Physique
A. DELUZARCHE	T.T.P.	Chimie
J.B. DONNET	T.T.P.	Chimie Physique
R. ARMBRUSTER	T.T.P.	Physique
A. ROCHE	T.T.P.	Physique du Globe
L. HIRTH	T.	Microbiologie
A. SIGOT	P.S.C.	Zoologie
J. COGNE	T.T.P.	Géologie
A. FUCHS	T.	Mécanique rationnelle
A. GALLMANN	T.T.P.	Physique
P. MIALHE	T.T.P.	Physiologie animale
J.P. EBEL	T.	Chimie biologique
J. PARROD	T.T.P.	Chimie
R. WEY	T.T.P.	Chimie
Mme D. MAGNAC	T.T.P.	Physique
M. DAUNE	P.S.C.	Physique
J.P. ADLOFF	T.T.P.	Chimie nucléaire
D. BERNARD	T.T.P.	Méthodes mathématiques de la physique
M. ZISMAN	T.T.P.	Mathématiques
E. DANIEL	T.	Physique expérimentale
P. CHEVALLIER	T.	Physique
J. GREMILLARD	T.T.P.	Mécanique des Fluides
P. CARTIER	T.	Mathématiques
G. REEB	T.	Topologie
F. NORGUET	T.	Analyse supérieure
R. CHAUVIN	T.	Psychophysiologie
J. WUCHER	P.S.C.	Physique
Mme M. BRINI	P.S.C.	Chimie
G. PERNY	P.S.C.	Physique
R. BARO	P.S.C.	Physique
H. DURANTON	P.S.C.	Botanique
R. WEISS	T.T.P.	Chimie
P. FEDERLIN	T.T.P.	Chimie
J. LERAY	P.S.C.	Physique
J.P. SCHWING	P.S.C.	Chimie
M. SIESKIND	P.S.C.	Physique
G. MONSONEGO	T.	Physique théorique
P. GABRIEL	T.T.P.	Mathématiques
C. WIPPLER	T.	Physicochimie des Hauts Polymères industriels
P.A. MEYER	T.T.P.	Mathématiques
G. WEILL	P.S.C.	Physique
J.M. BLOCH	T.	Chimie
A. CLAUSS	P.S.C.	Chimie
E. FOLLENIUS	P.S.C.	Zoologie
J. LUCAS	P.S.C.	Géologie

G. GLAESER	T.	Mathématiques
J.J. THIEBOLD	P.S.C.	Biologie animale
J.H. WEIL	P.S.C.	Chimie biologique
D. FOATA	P.S.C.	Mathématiques

Professeurs associés :

S.R. De GROOT	Physique
R. MARCHESSAULT	Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER	Mathématiques
R. MORIARTY	Chimie organique
J. AUSLANDER	Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

H. DANAN	Physique
Mme WINTER Ch	Physique
J.P. EBERHART	Minéralogie
Mme D. CAGNIANT	Chimie
X. FERNIQUE	Mathématiques
J. STREITH	Chimie
F. GAUTIER	Physique propédeutique
G. SUTTER	Physique électronique
J.L. VERDIER	Mathématiques
J.M. LEHN	Chimie
Cl. ROBERT	Physique
Mr LACROUTE	Biologie végétale
M. GOUNOT	Botanique
J. PRADINES	Mathématiques
A. GIRARDIE	Biologie animale
F. BECKER	Physique mathématique
J. DEHAND	Chimie minérale
Cl. GODBILLON	Mathématiques
M. KAROUBI	Mathématiques
A. MIGNOT	Mathématiques appliquées

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN	Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

G. GLAESER ..... T. Mathématiques
J.J. THIBAUD ..... P.S.C. Biologie animale
J.M. WEIL ..... P.S.C. Chimie biologique
B. COATA ..... P.S.C. Mathématiques

Professeurs associés :

S.R. De GROOT ..... Physique
P. MARCHIORSANI ..... Physicochimie macromoléculaire
G. LUMER ..... Mathématiques
R. MORIARTY ..... Chimie organique
J. AUSLANDER ..... Physique corpusculaire

Maîtres de Conférences :

M. DANAN ..... Physique
Mme WINTER ..... Physique
J.P. BERNARD ..... Minéralogie
Mme D. CAGNIANT ..... Chimie
X. FERNIQUE ..... Mathématiques
J. STRZYZH ..... Chimie
F. GAUTIER ..... Physique nucléaire
G. SUTTER ..... Physique électronique
J.L. VERDIER ..... Mathématiques
J.M. LERN ..... Chimie
Cl. ROBERT ..... Physique
Mr LACROUTE ..... Biologie végétale
M. COUNOT ..... Botanique
J. PRADINES ..... Mathématiques
A. CIARAPICA ..... Biologie animale
F. RECKER ..... Physique mathématique
J. DELAND ..... Chimie minérale
Cl. GODBILLON ..... Mathématiques
M. KAROUBI ..... Mathématiques
A. MICHOT ..... Mathématiques appliquées

Maîtres de Conférences associés :

V. AVANISSIAN ..... Mathématiques

Secrétaire : G. SAINT-PE

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Générale de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse sous la direction de Monsieur le Professeur R. WEY.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à mon Maître pour son accueil, l'intérêt constant qu'il a porté à mon travail, ses précieux conseils, ses encouragements et les moyens techniques qu'il a mis à ma disposition.

Que Messieurs J. BYE et S. GOLDSZTAUB, Professeurs à la Faculté des Sciences de l'Université de Strasbourg, Monsieur J.J. FRIPIAT, Professeur à l'Institut Agronomique de Heverlee-Louvain, qui ont bien voulu me faire l'honneur d'examiner ce travail, trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Ma reconnaissance s'adresse également au Centre National de la Recherche Scientifique pour la bourse qu'il a bien voulu m'accorder pendant ces longues années.

Il m'est agréable de pouvoir souligner ici la bienveillante compréhension que j'ai trouvée auprès de tous les services de l'Ecole Supérieure de Chimie de Mulhouse et de ceux du Collège Scientifique Universitaire de Mulhouse.

Je remercie aussi vivement tous mes collègues et amis du Laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée. Je n'ai garde d'oublier le personnel technique sans lequel ce travail n'aurait pas été possible.

INTRODUCTION

Les réactions d'échange d'ions ont été décrites pour la première fois au milieu du siècle dernier. Elles jouent un rôle important dans la biologie végétale et sont utilisées dans l'industrie : adoucissement des eaux, métallurgie des métaux rares, séparation des terres rares, industrie alimentaire.

Peu à peu, les échangeurs d'ions minéraux du début du siècle ont été remplacés par des échangeurs d'ions organiques.

Puis le développement de l'industrie nucléaire a fait apparaître des besoins nouveaux :

- la fixation et l'extraction d'éléments radioactifs des eaux contaminées, ce qui nécessite des échangeurs d'ions en grande quantité et bon marché,

- l'épuration de l'eau ou d'une solution saline à haute température. En effet, dans les piles atomiques, l'eau peut servir au transport des calories. Elle est, alors, à haute température et soumise à des rayonnements plus ou moins intenses. Une résine organique ne résiste pas à ces conditions.

Bref, l'étude des échangeurs d'ions minéraux a été reprise. On s'est intéressé à des zéolites, des sels d'hétéropolyacides (ex : $(NH_4)_3\left[P(Mo_3O_{10})_4\right]$), des oxydes hydratés (ex : ZnO_2, xH_2O), des sels insolubles (ex : $(ZrO(H_2PO_4)_2$), mais surtout des silicates tels que montmorillonite et vermiculite (C.B. Amphlett, I96I, I964).

S. Goldsztaub et R. Wey (I956) ont étudié l'échange de cations sur une montmorillonite à température élevée.

La vermiculite présente, par rapport à cette dernière, l'avantage d'être sous forme de paillettes cristallines, donc d'être facilement utilisable en colonne. Elle possède une forte capacité d'échange de cations. C'est, en outre, un minéral naturel commercial très utilisé dans l'industrie.

L'étude de l'échange de cations sur vermiculite à des températures de l'ordre de 300° C a été effectuée par R. Wey et E. Wilhelm en I962, puis par R. Wey et M. Wurtz en I967.

En I964, R. Wey et J.L. Guth ont mis en évidence l'échange d'anions sur feldspathoïdes à température élevée.

En réalité, la vermiculite naturelle est rarement une vermiculite vraie, mais un minéral interstratifié mica-vermiculite issu de l'altération naturelle de micas. La vermiculite seule est douée de propriétés d'échange d'ions, le mica étant inactif.

Après avoir situé les micas et vermiculites dans la classification des silicates, nous examinerons les aspects géologique et chimique de la transformation mica → vermiculite.

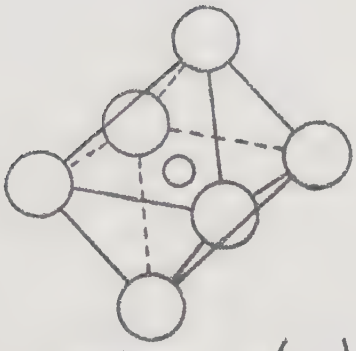
A) LES SILICATES : CLASSIFICATION STRUCTURALE

Dans la structure des silicates, l'ion silicium est tétracoordonné et se trouve au centre d'un tétraèdre dont les quatre sommets sont des ions oxyde (figure I). Les silicates sont classés suivant la façon dont les tétraèdres SiO_4^{4-} sont liés les uns aux autres.

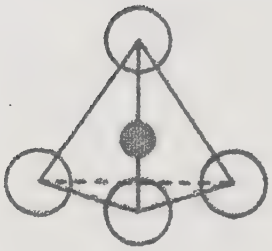
- les silicates à tétraèdres indépendants : SiO_4^{4-}
- les silicates à 2 tétraèdres liés par un sommet : $Si_2O_7^{6-}$
- les silicates à tétraèdres groupés en anneaux : $(SiO_3)_n^{2n-}$
- les silicates fibreux à tétraèdres liés en chaînes, donc par 2 sommets :
  - une chaîne de tétraèdres : pyroxènes
  - deux chaînes de tétraèdres accolées: amphiboles
- les silicates lamellaires, à tétraèdres liés par 3 sommets : $\left[Si_4O_{10}\right]^{4-}$
  c'est le cas du talc mais aussi celui des micas et des minéraux argileux, à condition de remplacer une partie des Si^{4+} par des Al^{3+},
- les silicates compacts à tétraèdres liés par leurs 4 sommets : cet enchaînement se retrouve dans les différentes formes de silice, ainsi que dans les feldspaths et zéolites où, comme précédemment, une partie des Si^{4+} est remplacée par des Al^{3+}.

STRUCTURE GENERALE DES SILICATES PHYLLITEUX -

Un cristal de ce groupe est constitué par l'empilement parallèle de feuillets élémentaires.

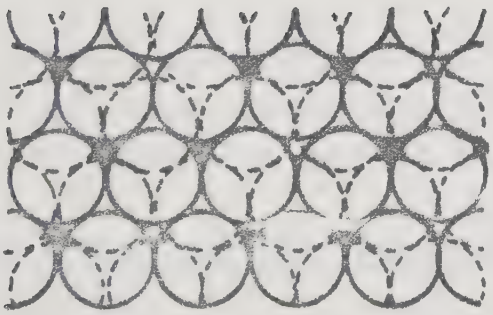


Octaèdre $Al(OH)_6$



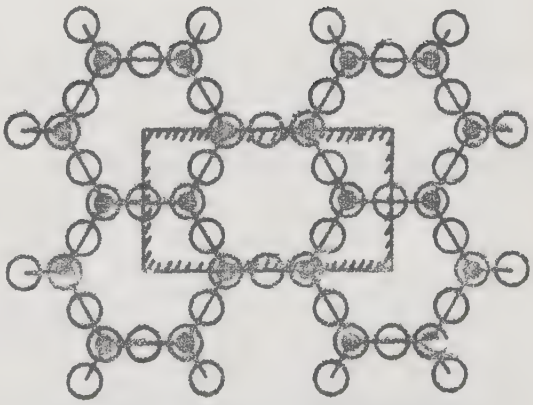
Tétraèdre SiO_4

Figure 1



Couche plane octaédrique
projection plane

Figure 2



Couche plane tétraédrique
projection plane

Figure 3

Les ions : O^{2-} et OH^- jouent le rôle de squelette du feuillet à cause de leur nombre et de leur grand volume. Les cations Si^{4+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, beaucoup plus petits, se logent dans les cavités de l'assemblage des gros ions et peuvent se substituer les uns aux autres.

On peut considérer ces feuillets comme un assemblage de couches planes d'octaèdres et de tétraèdres (figures 2 et 3). Aux sommets des premiers sont placés des ions O^{2-} et OH^-, tandis que les sommets des seconds sont uniquement occupés par des ions O^{2-} (figure I).

On observe deux types de feuillets élémentaires :

- le feuillet tétraèdre-octaèdre : T.O. (épaisseur voisine de 7 Å),
- le feuillet tétraèdre-octaèdre-tétraèdre : T.O.T. (épaisseur voisine de IO Å).

a) Feuillet Tétraèdre-Octaèdre

Il est formé par la juxtaposition d'une couche octaédrique et d'une couche tétraédrique (figure 4).

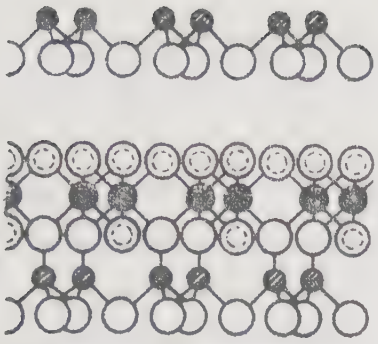
Les minéraux du type kaolin et antigorite résultent de l'empilement parallèle de tels feuillets.

b) Feuillet Tétraèdre-Octaèdre-Tétraèdre

Il est formé par l'application de deux couches tétraédriques de part et d'autre d'une couche octaédrique (figure 5).

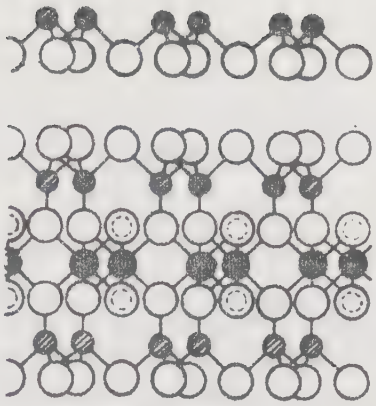
On distingue deux types de feuillets T.O.T. suivant le remplissage des lacunes octaédriques :

I) le feuillet dioctaédrique dont deux cavités octaédriques sur trois sont occupées par des cations trivalents, c'est le cas de la pyrophyllite (figure 6),



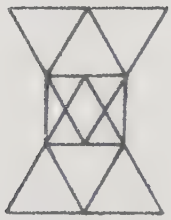
Feuillet élémentaire
tétraèdre - octaèdre

Figure 4



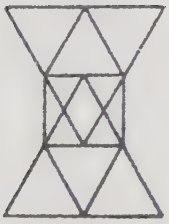
Feuillet élémentaire
tétraèdre - octaèdre - tétraèdre

Figure 5



	K
6 O	6 O
4 Si	3 Si , 1 Al
4 O, 2 OH	4 O , 2 OH
4 Al	4 Al
4 O, 2 OH	4 O, 2 OH
4 Si	3 Si, 1 Al
6 O	6 O
	K
pyrophyllite	muscovite

Figure 6 : Phyllites T. O. T. dioctaédriques



	K	K	(x-y) Mg,Ca 6 (x-y) H_2O
6 O	6 O	6 O	6 O
4 Si	3 Si, 1 Al	3 Si, 1 Al	(4-x) Si , x Al
4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH
6 Mg	6 Mg	6 Mg, Fe^{2+}	2 (3-y) Mg^{2+}, Fe^{2+}; 2 y Fe^{3+}
4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH
4 Si	3 Si, 1 Al	3 Si, 1 Al	(4 - x) Si , x Al
6 O	6 O	6 O	6 O
	K	K	(x-y) Mg, Ca 6 (x-y) H_2O
talc	phlogopite	biotite	vermiculite

Figure 7 : Phyllites T. O. T. trioctaédriques

2) le feuillet trioctaédrique dont les trois cavités octaédriques sont occupées par des cations divalents, c'est le cas du talc (figure 7).

Ces feuillets sont électriquement neutres.

Un grand nombre d'autres minéraux résultent de l'empilement de tels feuillets. Ils diffèrent par la nature des cations qui occupent les cavités tétraédriques et octaédriques. En effet, les ions Si^{4+} des cavités tétraédriques peuvent être substitués par des ions Al^{3+}, les ions Al^{3+} ou Mg^{2+} des cavités octaédriques par des ions Mg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Li^{+}, etc...

Les substitutions de cations de même charge ne modifient pas profondément les propriétés du minéral. Lorsque la charge des cations substituants est inférieure à celle des cations substitués, il y a création de charges négatives dans le feuillet. Elles sont compensées par des charges positives logées entre les feuillets. Ces charges positives peuvent provenir de cations, c'est le cas pour les micas, les illites, les argiles du groupe des montmorillonites, les vermiculites. Elles peuvent également provenir d'une couche du type brucite (octaèdres $Mg(OH)_6$) dans laquelle Mg^{2+} est partiellement substitué par Al^{3+}, c'est le cas des chlorites.

Dans les micas, un ion Si^{4+} tétraédrique sur quatre est substitué par un ion Al^{3+}. Les charges négatives ainsi créées sont compensées par des cations alcalins : K^{+} ou Na^{+} placés dans des cavités hexagonales au niveau de la base des tétraèdres : muscovite et phlogopite (figures 6 et 7).

Dans la biotite, les cavités octaédriques sont occupées par Mg^{2+} et Fe^{2+} et accessoirement par Fe^{3+} et Al^{3+} (figure 7).

La périodicité suivant la normale aux feuillets est de IO Å environ. Elle est caractéristique de tous les minéraux bâtis sur le type mica.

Les vermiculites sont constituées par un empilement de feuillets de type mica séparés par des molécules d'eau.

Des cations Mg^{2+} ou Ca^{2+} interfoliaires compensent la charge négative des feuillets, ils sont entourés de 6 molécules d'eau formant un octaèdre (figure 7). Dans ce cas, la périodicité est de I4 Å. Les cations interfoliaires peuvent être échangés par d'autres cations. Il s'ensuit une variation de cette périodicité :

- I4 Å pour Mg^{2+}
- I2 Å pour Li^{+}, Na^{+}
- IO Å pour K^{+}

Interstratification des Phyllites

Le cristal est constitué par l'empilement de feuillets élémentaires non identiques, mais les feuillets de nature différente sont en proportion variable et se succèdent plus ou moins régulièrement.

Dans le cas le plus simple (deux feuillets A et B) les édifices interstratifiés sont de trois types :

a) Réguliers : les feuillets A et B alternent suivant une loi déterminée. La loi la plus simple est A-B-A-B-A-B.

b) Irréguliers : aucune loi ne régit l'alternance des feuillets. Ils sont interstratifiés au hasard.

c) Avec ségrégation de paquets de feuillets, eux-mêmes parfois interstratifiés.

Par exemple, l'altération des micas engendre des interstratifiés tels que mica-chlorite ou mica-vermiculite.

B) ASPECT GEOLOGIQUE DE LA TRANSFORMATION

MICA - VERMICULITE

D'après Walker, dans G. Brown (1961), W.A. Bassett (1963), les vermiculites macroscopiques sont probablement d'origine secondaire et issues de l'altération de micas ou de minéraux similaires.

L'évolution géochimique superficielle des silicates est décrite dans l'excellent ouvrage de G. Millot (1964).

Les silicates sont exposés au vent, aux intempéries, aux variations de température, à l'eau et aux organismes vivants.

Cette eau est, en réalité, une solution dont les propriétés dépendent des éléments dissous provenant de l'altération des roches.

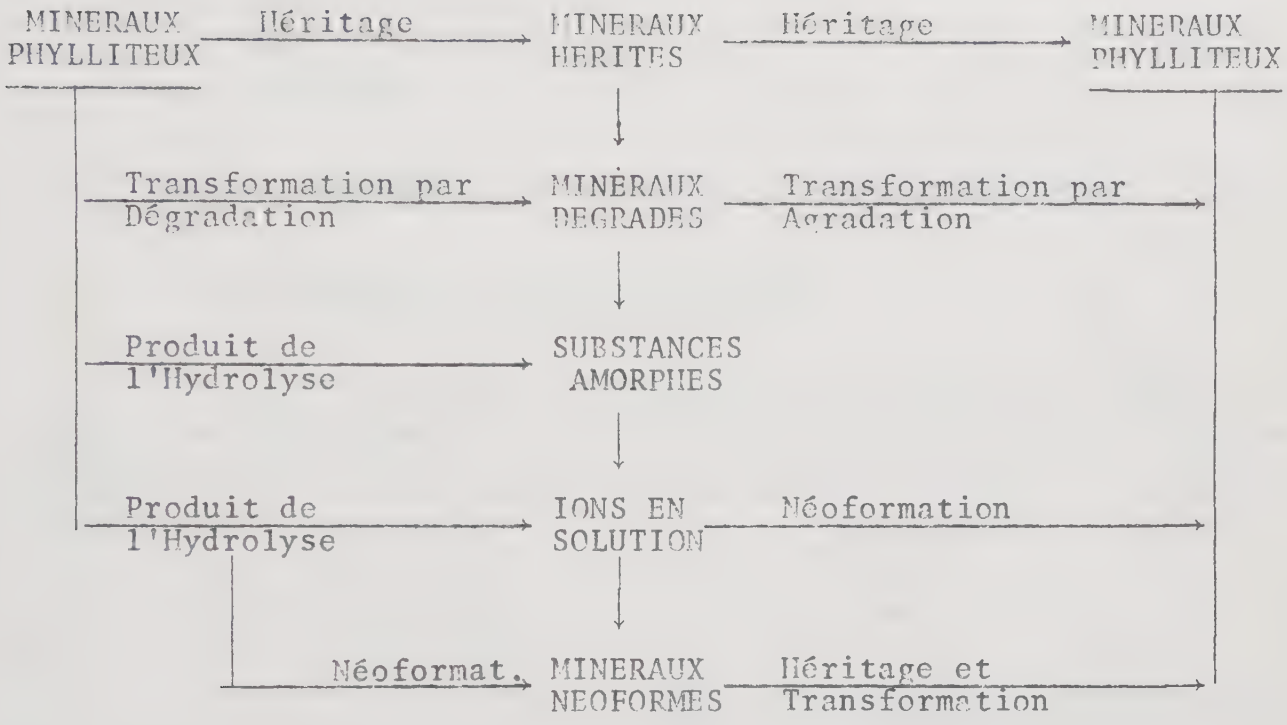
L'eau, en ruisselant et en traversant un milieu, peut entraîner des matières en solution : il y a " lessivage ". Dans ce " milieu lessivé ", les silicates évoluent par " soustraction".

Mais, l'eau peut être moins mobile et s'évaporer. Les minéraux hérités ont tendance à s'accumuler et les ions en solution à se concentrer. Dans ce " milieu confiné ", les minéraux évoluent par " addition ".

Toute l'évolution géochimique des silicates dans l'hydrosphère est régie par le jeu du milieu lessivé et du milieu confiné.

G. Millot en donne une représentation schématique :

EVOLUTION PAR SOUSTRACTION — EVOLUTION PAR ADDITION



EVOLUTION PAR SOUSTRACTION ET PAR ADDITION DES SILICATES DANS L'HYDROSPHERE.

I) Evolution par " soustraction en milieu lessivé "

Les silicates phylliteux tendent d'abord à perdre leurs ions interfoliaires, s'ouvrent, puis perdent des ions de structure. Phlogopite, muscovite, séricite et illite évoluent vers des minéraux interstratifiés où le nombre de feuillets type vermiculite et montmorillonite augmente. Ces silicates continuent à se dissoudre et leurs structures se dégradent de plus en plus pour aboutir à des gels puis des ions. Certains minéraux nouveaux peuvent apparaître par synthèse : " minéraux néoformés ", par exemple la kaolinite.

2) Evolution par " addition en milieu confiné "

Ce milieu comprend :

a) l'héritage -

Il est constitué par les minéraux ayant résisté aux lavages.

b) les transformations par agradation -

Les minéraux dégradés sont dans un milieu où la concentration en ions augmente, leur réseau croît. On suit une évolution inverse de la précédente dont les termes sont l'illite et la chlorite.

c) les néoformations

Il s'agit de minéraux synthétisés à partir des éléments de la solution.

L'évolution peut s'arrêter à tout moment si un équilibre s'établit. Ceci entraîne la variété des produits d'altération et des sols.

C) ASPECT CHIMIQUE DE LA TRANSFORMATION MICA-VERMICULITE ET CONNAISSANCES ACTUELLES

La vermiculite représenta une énigme jusqu'aux travaux de J.W. Gruner (I934). Il montra que c'est un minéral distinct provenant de l'altération de micas, ayant une structure cristalline définie similaire à celle du mica, mais avec de l'eau entre les feuillets et ne contenant plus d'ions potassium. Mais un nouveau problème était posé : la transformation mica → vermiculite.

L'altération des micas dans les dépôts naturels est difficile à suivre parce que d'une part il est impossible de séparer le minéral non altéré de celui en voie d'altération, d'autre part il n'est pas sûr que les deux minéraux actuels soient issus du même minéral primitif.

Pour cette raison, des expériences d'altération artificielle par des solutions salines ont été effectuées au laboratoire.

I. Barshad (I948), S. Caillère, S. Henin et R. Guennelon (I949) ont montré qu'une solution chaude de $MgCl_2$ peut provoquer l'ouverture des feuillets de certaines biotites réduites à de petites dimensions. Les ions potassium sont remplacés par des ions magnésium hydratés. La périodicité suivant la normale aux feuillets passe de I0 à I4 Å. L'extraction des ions potassium par cette méthode est très lente et porte sur une petite fraction.

Depuis, différentes études ont montré que la transformation mica-vermiculite est une réaction d'équilibre régie par un phénomène de diffusion.

I) Equilibre

La vitesse de libération des ions potassium d'un mica au contact d'une solution saline, par exemple NaCl, diminue au fur et à mesure que la solution s'enrichit en ions potassium. Elle tend vers 0 pour une certaine concentration de la solution en ions potassium.

La réaction est réversible et la situation à l'équilibre peut être représentée d'après M.M. Mortland (1958) par :

$$Na^+ + \text{mica} \rightleftarrows \text{vermiculite} + K^+$$

En fait, ce mode de représentation n'est pas suffisant. B.G. Ellis et M.M. Mortland (1959) transforment le mica en vermiculite-Na au contact d'une solution de NaCl et mesurent la vitesse de libération des K^+. Ils répètent les mêmes expériences avec la vermiculite-K obtenue à partir de la vermiculite-Na par échange d'ions et constatent que la vitesse de libération des K^+, d'abord supérieure, devient inférieure à celle du mica initial. Ils en concluent que les K^+ fixés sont différents des K^+ natifs.

Cet équilibre est très lent à s'établir. Il nécessite, par exemple, 5 jours pour 0,5 g de biotite (particules de 10 à 20 microns) mis dans un litre de NaCl 1 N (A.D. Scott et S.J. Smith 1966).

Pour transformer totalement un mica en vermiculite, il faut soit changer fréquemment la solution ou opérer en continu par percolation (M.M. Mortland 1958), soit utiliser des réactifs précipitant les K^+, par exemple l'hexanitritocobaltate (III) de sodium ($Na_3[Co(NO_2)_6]$ ou le tétraphénylborate de sodium ($NaB(C_6H_5)_4$) (L.E. De Mumbrum 1959 et 1963, M.M. Mortland et K. Lawton 1961).

2) Diffusion

M.M. Mortland (1958) traite une biotite par une solution

de NaCl 0,I M et constate la présence d'une frontière optique parallèle aux bords des particules du minéral. Elle définit la limite de pénétration de l'ion remplaçant. Cette frontière sépare deux zones. La zone d'altération périphérique qui est constituée par de la vermiculite et la zone centrale par du mica. La frontière entre la zone altérée et la zone centrale est le front d'altération qui progresse vers le centre de la particule au fur et à mesure que les K^+ sont libérés.

G.F. Walker (I959) a montré que le remplacement de Mg^{2+} dans la vermiculite par Sr^{2+} se passe de la même manière. M.C. Reed et A.D. Scott (I962) ont vérifié que le phénomène d'altération représenté par ce modèle suit une loi de diffusion.

Les auteurs sont d'accord sur le fait que la vitesse du processus de libération des K^+ des particules de mica est déterminée par la vitesse de diffusion des K^+ dans les particules. La vitesse de libération des K^+, d'abord rapide, décroît avec le temps au fur et à mesure que la zone d'altération progresse vers le centre des particules, donc que le périmètre du front d'altération diminue et que sa distance au bord des particules augmente.

La transformation est très lente. M. Robert et G. Pédro (I966) mettent 20 jours pour extraire 60 à 70% de K^+ d'une phlogopite de taille comprise entre 20 et 500 microns avec une solution de $Na_3\left[Co(NO_2)_6\right]$. Il est beaucoup plus difficile d'extraire les K^+ de la muscovite, mica dioctaédrique, que des micas trioctaédriques (L.F. De Mumbrum I959). A.D.Scott et S.J. Smith (I966) mettent 3I5 jours pour extraire 90% des K^+ de la muscovite de taille inférieure à 50 microns avec une solution de NaCl, $Na\left[B(C_6H_5)_4\right]$, alors qu'il leur faut I à 3 jours pour arriver au même résultat avec des micas trioctaédriques. Pour extraire les K^+ de la muscovite, J.L. White (I956, I958), R.D. Bronson, J.M. Spain et J.L. White (I960) utilisent $LiNO_3$ fondu.

C'est pourquoi tous les travaux expérimentaux de transformation sont effectués sur des particules dont les dimensions sont de l'ordre de quelques microns ou de quelques dizaines de microns.

Les auteurs font différentes constatations en analysant la transformation mica-vermiculite du point de vue chimique :

I) la teneur en ions potassium du minéral diminue,

2) la capacité d'échange de cations augmente,

3) selon l'origine, la nature et le traitement du minéral, la densité de charge des feuillets peut rester constante : cas de la muscovite, de la phlogopite et de l'illite : A.D. Scott et S.J. Smith (I966).

Mais, elle peut aussi varier : cas de la phlogopite : M. Robert et G. Pédro (I966), cas de l'hydrobiotite et de la biotite: A.D. Scott et S.J. Smith (I966), B.G. Ellis et M.M. Mortland (I959), cas de la muscovite : J.L. White (I956),

4) le fer(II) octaédrique subit une oxydation plus ou moins importante (H. BESSON, S. Caillère, S. Hénin I966; M. Robert et G. Pédro I966; A.C.D. Newman et G. Brown I966),

5) la couche octaédrique peut subir une dégradation : un départ d'ions magnésium (H. Besson, S. Caillère, S. Hénin I966, A.C.D. Newman et G. Brown I966),

6) la couche tétraédrique peut également subir une dégradation : un départ d'ions silicium ou aluminium (H. Besson, S. Caillère, S. Hénin I966),

7) certains auteurs remarquent un gain ou une perte d'ions hydroxyde (K.V. Raman et M.L. Jackson I966).

En résumé, au cours de la transformation mica-vermiculite, il peut se produire une oxydation du fer(II) et, d'une façon générale, une altération des feuillets. Le fait de savoir si l'oxydation du fer(II) et l'altération des feuillets ont lieu avant, pendant ou après la libération des K^+ et si elles la facilitent plus ou moins, soulèvent aujourd'hui encore de nombreuses controverses.

Les théories proposées sont résumées par M.D. Foster(I963) :

1) Il y a pénétration de H_2O entre les feuillets et libération de K^+.

Les charges négatives des feuillets sont alors compensées soit par une oxydation du fer(II) en fer(III), soit par l'introduction de H^+ (J.W. Gruner 1934).

2) Un cation hydraté par exemple Mg^{2+} remplace 2 K^+.

Dans ce remplacement d'un cation par un autre, la densité de charge des feuillets reste constante. Si l'oxydation du fer(II) a lieu, c'est une réaction indépendante ne faisant pas partie de la vermiculitisation (I. Barshad 1948).

M.D. Foster (1963), en examinant les compositions chimiques de nombreuses hydrobiotites et vermiculites, en déduit que l'oxydation a lieu avant ou durant le premier stade de la vermiculitisation. La composition, la charge et la capacité d'échange de cations de ces hydrobiotites et vermiculites font admettre à l'auteur que ces dernières dérivent de phlogopites ou de biotites magnésiennes par remplacement de K^+ par Mg^{2+} avec oxydation d'une partie du fer(II). Cette oxydation a pour effet de diminuer la charge négative des feuillets et, corrélativement, la capacité d'échange de cations.

D'après certains auteurs, l'oxydation du fer(II)(et la diminution de charge négative qui en résulte)permet une rapide ouverture des feuillets et facilite la libération des K^+ (M.L. Jackson, Y. Hseung et collab., 1952).

D'après W.F. Bradley et J.M. Serratosa (1960), l'oxydation du fer(II) ne diminue pas la charge négative des feuillets, mais est compensée par un départ de H^+ de la structure.

Dans un travail récent, H. Besson, S. Caillère, S. Hénin (1966) concluent que la transformation mica-vermiculite ne semble pas liée à l'oxydation du fer(II) ou à une attaque de la couche tétraédrique ou octaédrique.

A.C.D. Newman et G. Brown (1966) et J.J. Fripiat (1967) émettent l'hypothèse d'une attaque des ions oxyde ou hydroxyde de la structure par des protons de la solution d'altération.

Parfois, au cours de la transformation mica-vermiculite, il apparaît un stade intermédiaire : un interstratifié mica-vermiculite, constitué par un empilement plus ou moins régulier de feuillets mica et de feuillets vermiculite. M.L. Jackson, Y. Hseung et collab. (1952) suggèrent que l'origine de cette interstratification est due à l'altération préférentielle de certains plans d'ions potassium du mica. Ils constatent que les plans alternés de mica s'altèrent plus facilement que les plans restants. Le résultat en est souvent une interstratification qui s'approche plus ou moins de la forme régulière M-V-M-V-M-V.

La transformation mica-vermiculite se fait selon le schéma (M.M. Mortland 1958) :

mica $\xrightarrow{(a)}$ interstratifié mica-vermiculite $\xrightarrow{(b)}$ vermiculite.

Il apparaît un interstratifié si le processus (a) est plus rapide que le processus (b).

Suivant les auteurs, l'interstratifié mica-vermiculite peut être ou non observé au cours d'altérations artificielles au laboratoire. Par exemple, L.E. De Mumbrum (1959) observe la formation d'un interstratifié au cours de l'altération d'une biotite ou d'une phlogopite, mais non au cours de l'altération d'une muscovite. En général, il apparaît rarement un interstratifié muscovite-vermiculite.

Des systèmes hautement interstratifiés s'observent couramment dans les micas trioctaédriques macroscopiques altérés naturels (H.G. Midgley et C.M. Midgley, 1960; B. Mukherjee, 1963). M.M. Mortland (1958) en déduit que dans les conditions naturelles, il est vraisemblable que le second processus soit plus lent que dans les conditions énergiques du laboratoire. Ainsi, le mica partiellement altéré s'accumule. La zone de transition entre la plage de vermiculite pure et celle de mica pur peut être très vaste dans les conditions naturelles. Elle correspond à des combinaisons variées de feuillets interstratifiés à 10 Å et 14 Å.

Il faut remarquer qu'en général la transformation mica-vermiculite est étudiée sur des particules très fines, obtenues à partir du mica macroscopique par différents moyens mécaniques. Le

(M.M. Mortland) 1975

(n)

broyage peut communiquer de l'énergie mécanique au réseau et l'abîmer. Donc la diminution de taille peut entraîner une modification des propriétés initiales du mica, et par suite, faciliter la transformation. Il faudrait opérer sur des paillettes, mais alors la transformation risque d'être très longue.

Le but de ce travail est de transformer un interstratifié mica-vermiculite commercial sous forme de paillettes (1 à 4 mm^2 de surface) en vermiculite, par une méthode simple, facile à mettre en oeuvre et économique, afin d'obtenir un échangeur d'ions à haute capacité d'échange de cations, utilisable industriellement. Nous étudierons en même temps les propriétés du minéral et la transformation mica → vermiculite.

PLAN DU TRAVAIL

Ce travail se subdivise en cinq parties :

I. - Propriétés du minéral commercial

II.- Action de solutions salines sur le minéral

III.- Transformation du minéral en vermiculite

IV. - Interprétation structurale des résultats de la deuxième partie

V. - Essai de transformation vermiculite-mica par réduction.

CHAPITRE I

PROPRIETES DE LA " VERMICULITE CRUE " COMMERCIALE

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés de la " vermiculite crue " et de deux produits de transformation obtenus à partir de celle-ci par échange d'ions.

I) DESCRIPTION ET PROPRIETES DE LA " VERMICULITE CRUE "

Nous avons utilisé un silicate phylliteux naturel vendu sous le nom de " vermiculite crue " par la Société " La Vermiculite et la Perlite ". Il provient des mines de Palaboroa du Transvaal.

Ce produit commercial jaune brun se présente sous la forme de macrocristaux à aspect micacé de quelques millimètres carrés de surface. Ceux-ci sont accompagnés d'impuretés blanchâtres magnésiennes, intimement liées aux paillettes, et de graviers.

Dans ce travail, on utilise uniquement les paillettes de surface comprise entre 1 et 4 mm^2. Ceci permet d'éviter un broyage pouvant entraîner une altération de la structure et une modification des propriétés du minéral. Les paillettes sont séparées des impuretés par triage manuel, aucune autre méthode n'ayant donné de résultats satisfaisants.

a) Examen par diffraction des rayons X

Le tableau I-1 reproduit les distances réticulaires du minéral. A titre de comparaison, nous indiquons celles d'une vermiculite de West Chester et d'une biotite. Nous constatons la présence d'une réflexion à I4,2 Å et d'une autre à I2,4 Å.

Un chauffage à 550° C fait disparaître les raies à I4,2 et I2,4 Å; par contre, il apparaît une raie à IO,I Å. Un traitement au glycérol n'affecte pas la raie à I4,2 Å. Ce comportement est caractéristique de feuillets vermiculite.

La raie à I4,2 Å indique la présence de séquences de feuillets vermiculite et celle à I2,4 Å la présence d'un interstratifié mica-vermiculite.

La réflexion 060 à I,54 Å caractérise une phyllite T.O.T. trioctaédrique (G. Brown 1953).

L'étude radiocristallographique d'une quarantaine de paillettes macrocristallines montre une périodicité suivant la normale aux feuillets variant de IO à I4 Å selon l'échantillon : chaque macrocristal est un mica vermiculitisé, le taux de vermiculitisation étant très variable d'une paillette à l'autre.

Enfin, la figure I-1 représente un enregistrement du rayonnement diffracté par une plaquette d'agrégats orientés obtenue par sédimentation. Nous constatons l'existence de trois types de réflexions 00ℓ correspondant à des équidistances de IO,I Å (feuillets mica), I4,3 Å (feuillets vermiculite) et 23,9 Å (interstratifié feuillets mica-feuillets vermiculite). La position des réflexions 00ℓ des feuillets vermiculite est indiquée par V et celle des feuillets mica par M. Lorsque les positions de deux quelconques de ces réflexions théoriques sont voisines, on constate qu'il apparaît une raie de diffraction de position intermédiaire.

La proportion de mica est faible par rapport à la proportion de vermiculite ou d'interstratifié mica-vermiculite.

Si le minéral possède une interstratification régulière de feuillets mica d'épaisseur IO,I Å et de feuillets vermiculite

TABLEAU I-1

Spectres de diffraction des rayons X

Vermiculite crue		Vermiculite-Mg de West Chester G. Brown (1961)			Biotite G.Nagelschmidt (I937)		
d(Å)	I	d(Å)	I	hkl	d(Å)	I/Io	hkl
14,2	F	14,4	FF	002			
12,4	FF				10,1	100	001
		7,20	ff	004			
4,90	f						
		4,79	ff	006			
4,58	F	4,60	F	021-111	4,59	20	110-020
3,52	mF	3,587	m	008	3,37	100	003
3,05	m				3,16	20	112
2,88	m	2,869	m	0.0.10	2,92	[illegible]	113
2,75	m						
2,66	FF	2,657	f	130-200-202	2,66	80	201-130
2,58	mF	2,597	m	132-204	2,52	40	004-113
2,50	ff	2,550	f	134-202	2,45	80	201
2,41	F	2,392	mF	0.0.12-136-204			
2,30	f						
2,28	f	2,266	fff	136-208	2,28	20	040-132
2,20	f	2,214	ff	138-206	2,18	80	
		2,081	f	138-2.0.10			
2,04	m	2,048	ff	0.0.14			
2,00	f	2,011	ff	208	2,00	80	
1,94	f				1,91	20	
1,87	f	1,835	fff	1.3.12-2.0.10			
1,75	m	1,748	f	2.0.14	1,75	20	
1,68	mF	1,677	f	1.3.14-2.0.12	1,67	80	
1,57	f	1,574	fff	1.3.14-2.0.16			
1,54	FF	1,537	mF	0.6.0.-1.3.16-2.0.14-330-332-334	1,54	80	
1,52	ff	1,508	fff	332-336	1,47	20	
1,46	ff	1,449	f	0.0.20-1.3.16-2.0.18	1,43	20	
1,37	ff	1,357	ff	3.3.8	1,36	60	
1,35	m	1,334	f	1.3.18-2.0.20-3.3.12-402	1,33	40	
1,33	m	1,320	f	2.0.20-4.0.0-4.0.6	1,31	40	
1,30	m	1,298	f	1.3.20-2.0.18-3.3.10 3.3.14-402			
1,28	m	1,275	ff	4.0.4			

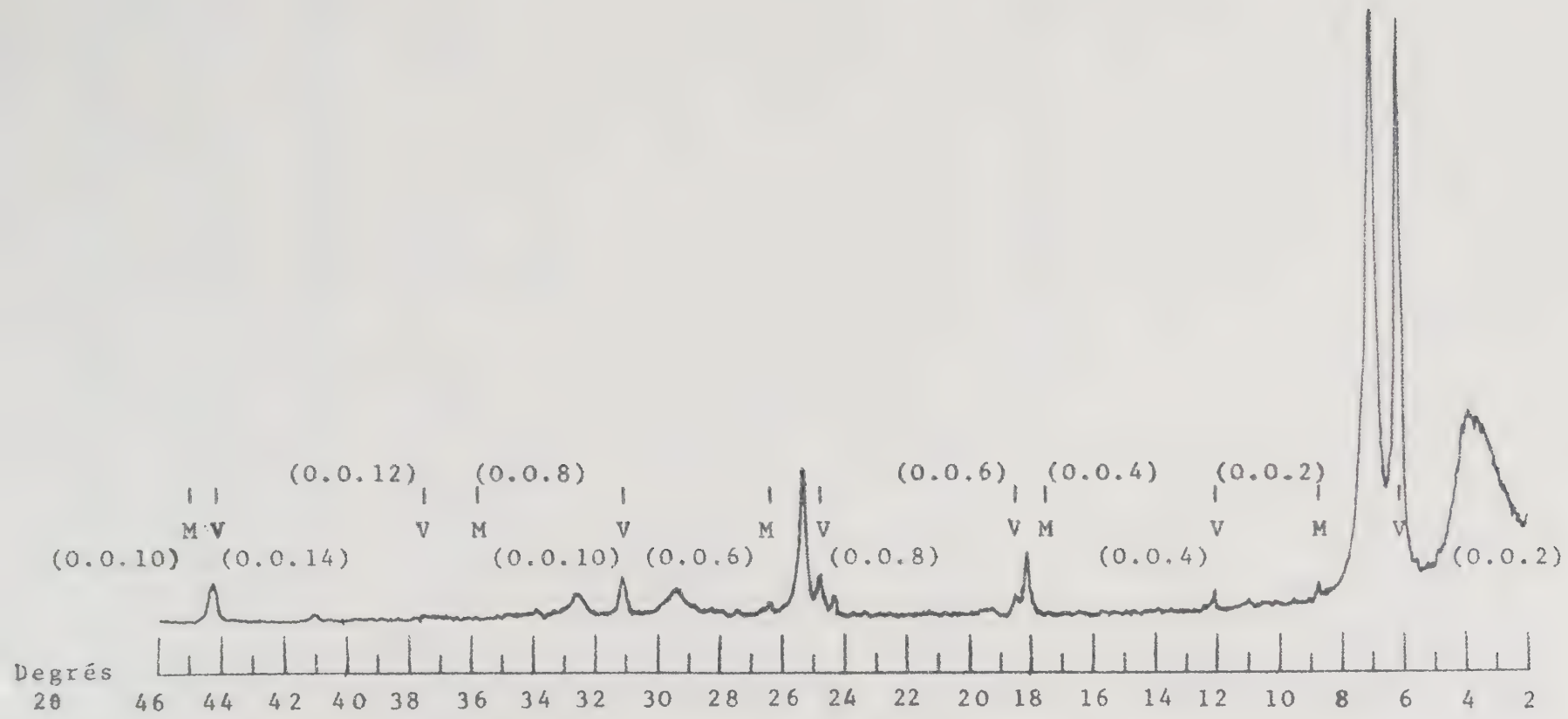


Figure I-1 : Diffractogramme de la "vermiculite crue"

d'épaisseur 14,3 Å du type M-V-M-V-M-V, on doit voir apparaître une équidistance de 10,1 Å + 14,3 Å, soit 24,4 Å, caractérisée par une succession de raies à 24,4 - 12,2---6,1---3,05 Å. Or, nous observons les raies à 23,9 Å, 12,6 Å et 3,04 Å. Le minéral présente une interstratification apparemment régulière du type M-V-M-V-M-V.

En conclusion, la " vermiculite crue " commerciale est un mica trioctaédrique altéré. Elle présente des séquences de feuillets mica, des séquences de feuillets vermiculite et une interstratification de ces deux types de feuillets voisine de M-V-M-V-M-V. La proportion relative de ces différentes séquences est variable d'une paillette à l'autre.

b) Analyse thermique différentielle

La figure I-2 reproduit les courbes d'analyse thermique différentielle de l'interstratifié naturel (courbe 1) et de l'interstratifié saturé en ions potassium (courbe 2).

La courbe (1) a la même allure que celles obtenues à partir de vermiculite-Mg (R.C. Mackenzie 1957).

On relève un ensemble de phénomènes endothermiques:

1) vers 150° C : départ de l'eau interfoliaire non liée,

2) vers 250° C : départ de l'eau liée aux ions magnésium interfoliaires,

3) vers 900° C : départ de l'eau de constitution (déshydroxylation des ions hydroxyde de structure).

La courbe (2) rappelle celles obtenues à partir de micas, mais l'interstratifié-K contient encore un peu d'eau interfoliaire.

c) Analyse thermogravimétrique (figure I-3)

Elle met en évidence trois départs d'eau :

1) entre 70 et 230° C (6,6%) : départ de l'eau interfoliaire non liée,

2) entre 230 et 460° C (2,0%) : départ de l'eau liée aux

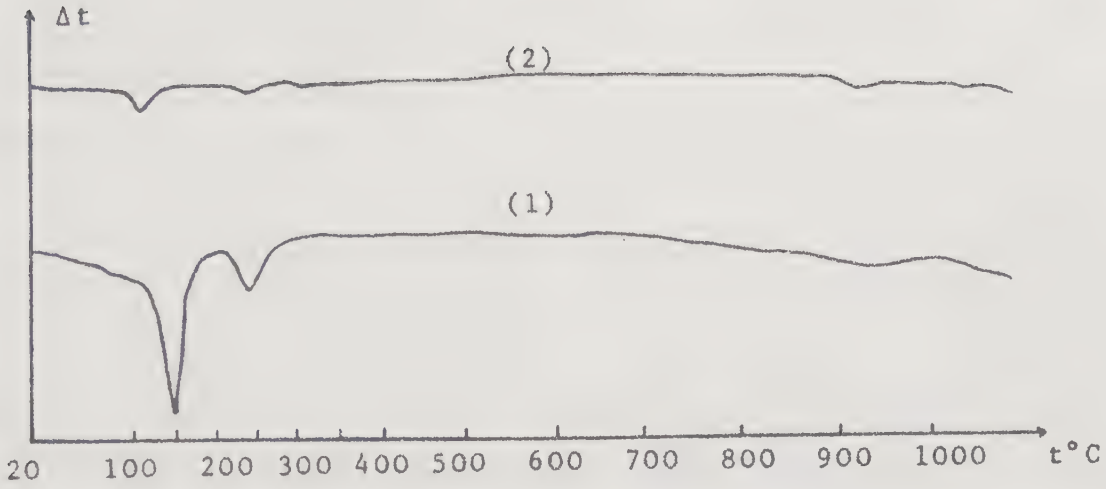


Figure I-2 : Courbes d'analyse thermique différentielle
(1)"vermiculite crue"
(2)"vermiculite crue " saturée en ions potassium

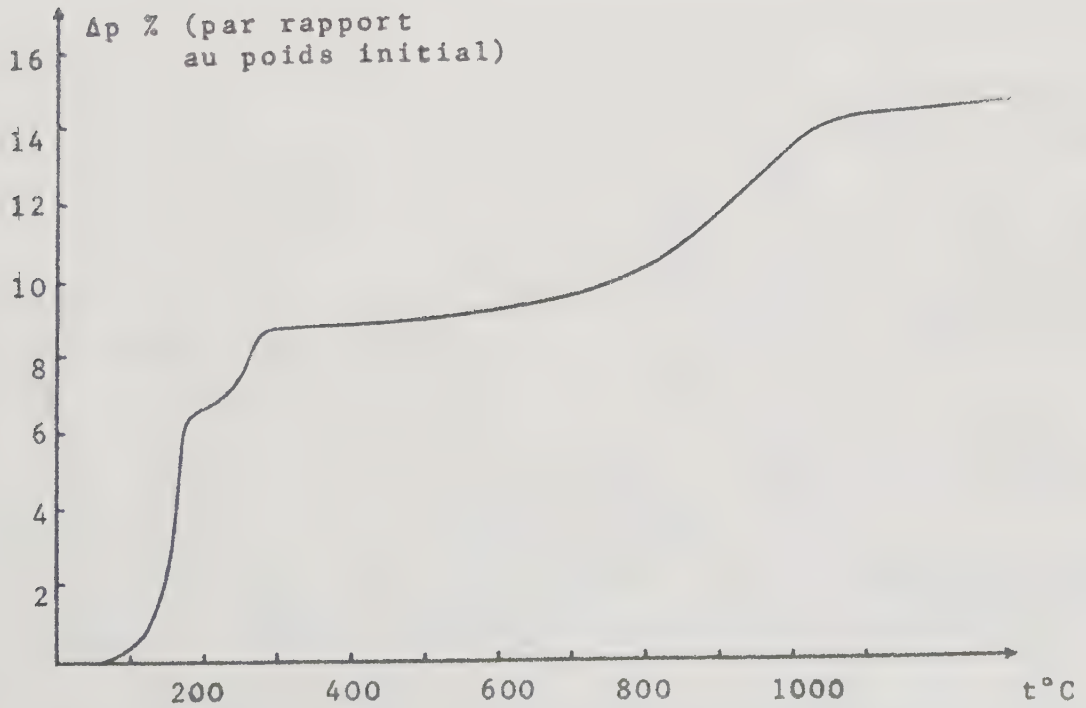


Figure I-3 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la "vermiculite crue"
(vitesse de chauffe 180°/heure)

ions interfoliaires,

3) entre 700 et I050° C (5,5%) : déshydroxylation des ions hydroxyde de structure.

d) Composition chimique

La composition chimique de la phyllite naturelle est indiquée dans le tableau I-2. Les méthodes analytiques utilisées sont notées en annexe. Cette composition chimique est très voisine de celle de minéraux provenant de la même région, étudiés par d'autres auteurs : J. Keay et A. Wild (I96I), M.D. Foster (I963).

La capacité d'échange de cations, mesurée par la méthode internationale, est de 81 m.éq.g par I00 g de minéral calciné à I000°C. Les ions échangeables du minéral tamisé (Ø < 0,I25mm) sont déplacés par des ions ammonium d'une solution d'acétate d'ammonium molaire à pH 7. Les ions ammonium fixés par le minéral sont ensuite dosés (cf. annexe).

La formule structurale est établie suivant la méthode classique : on admet que la maille élémentaire contient 20 ions oxyde et 4 ions hydroxyde, ou 22 ions oxyde en faisant abstraction de l'eau de constitution (l'eau de constitution est l'équivalent en eau des ions hydroxyde de structure).

Les proportions pondérales des oxydes fournies par l'analyse (tableau I-2 colonne I) sont transformées en nombre de molécules-grammes d'oxyde (colonne 2) puis en nombre d'ions-grammes O^{2-} (colonne 3) et d'ions-grammes Me^{n+} (colonne 4).

On fait la somme N des ions-grammes O^{2-} sans tenir compte de l'eau, puis calcule le rapport $\frac{22}{N}$, la maille de la vermiculite calcinée à I000° C étant supposée contenir 22 O^{2-}.

Le nombre d'ions-grammes Me^{n+} est alors multiplié par $\frac{22}{N}$ pour obtenir le nombre d'ions de chaque élément par maille (colonne 5).

Les ions Si^{4+} et Al^{3+} sont placés dans les lacunes tétraédriques. Le nombre de cations de la couche tétraédrique est

TABLEAU I-2

Résultats de l'analyse chimique de la " vermiculite crue "

	Pourcentage des oxydes	Nombre de molécules-g d'oxyde (*)	Nombre d'ions-g O^{2-} (*)	Nombre d'ions-g Me^{n+} (*)	Nombre d'ions des divers éléments par maille
SiO_2	38,59	0,6422	1,2844	0,6422	5,927
Al_2O_3	9,69	0,0950	0,2850	0,1900	1,754
TiO_2	0,98	0,0123	0,0246	0,0123	0,114
Cr_2O_3	0,16	0,0011	0,0033	0,0022	0,020
Fe_2O_3	3,08	0,0193	0,0579	0,0386	0,356
FeO	1,89	0,0263	0,0263	0,0263	0,243
MnO	0,00				
MgO	26,50	0,6573	0,6573	0,6573	6,067
CaO	0,00				
Na_2O	0,14	0,0022	0,0022	0,0044	0,041
K_2O	4,02	0,0426	0,0426	0,0852	0,786
			N=2,3836		
H_2O^+ (perte à 1000°C)	13,88				
F	0,80	0,0423			0,390
P_2O_5	0,00				
CO_2	0,00				
C.E.C.				0,0703	0,649
	99,73				
O = F	- 0,34				
Total	99,39				

(*) pour 100 g de minéral.

complété à 8 par addition de Fe^{3+}. Les ions Fe^{2+}, Ti^{4+}, Cr^{3+} ainsi que les Fe^{3+} restants sont mis dans les lacunes octaédriques. Le nombre de cations de la couche octaédrique est complété à 6 par addition de Mg^{2+}.

Les ions Na^{+} et K^{+} ainsi que les Mg^{2+} restants sont placés en position interfoliaire.

La formule structurale de la " vermiculite crue " peut être représentée de la façon suivante :

$$\left[(Si_{5,93}\ Al_{1,75}\ Fe^{3+}_{0,32})\ (Fe^{2+}_{0,24}\ Fe^{3+}_{0,04}\ Mg_{5,59}\ Ti_{0,11}\ Cr_{0,02})\right.$$

$$\left.O_{20}\ (OH)_{3,61}\ F_{0,39}\right]^{-1,79}\ (Na_{0,04}\ K_{0,79}\ Mg_{0,48})$$

Il faut remarquer que, d'après la capacité d'échange de cations, la quantité de Mg^{2+} échangeable est de 0,33 au lieu de 0,48. Ceci provient certainement de l'erreur entraînée par la présence, malgré le triage, d'impuretés magnésiennes dont il n'est pas possible de chiffrer la quantité.

L'étude structurale de la " vermiculite crue " montre son analogie avec les micas trioctaédriques. La charge de la maille : -1,79 est voisine de la charge commune des micas.

Par contre, sa capacité d'échange de cations relativement faible provient du fait que les ions sodium et potassium ne sont pas échangeables dans les conditions habituelles d'échange d'ions.

c) Conclusion

Les résultats des différentes méthodes d'investigation prouvent que la " vermiculite crue " commerciale est une phyllite trioctaédrique présentant un état intermédiaire entre un mica (biotite) et une vermiculite. Cet état est constitué par des séquences de feuillets mica, des séquences de feuillets vermiculite et une interstratification apparemment régulière entre ces deux types de feuillets : M-V-M-V-M-V... Certains auteurs appellent un tel minéral une hydrobiotite.

II) PREPARATION ET PROPRIETES DE L'INTERSTRATIFIE-Li ET DE L'INTERSTRATIFIE-K

a) Mode opératoire

Ces deux produits sont préparés à partir du minéral naturel par échange d'ions en colonne.

Nous faisons percoler sur le minéral disposé dans un tube en verre vertical une solution molaire d'acétate de lithium ou de potassium à pH 7 à 80° C. L'équilibre est atteint lorsque la solution éluée ne contient plus qu'une quantité négligeable d'ions magnésium décelables quantitativement au magnéson et que sa concentration en ions lithium est identique à celle de la solution primitive.

L'échange d'ions demande environ 2 mois.

La colonne est rincée à l'eau puis le minéral est séché à l'étuve à 40° C.

b) Propriétés des minéraux obtenus

1) Teneur en ions monovalents du minéral

TABLEAU I-3

Interstratifié	H_2O^+ %	Li^+ M.E.G	Na^+ M.E.G	K^+ M.E.G
-Mg (naturel)	13,9		5	99
-Li	11,9	124	3	83
-K	8,4		7	170

La somme des teneurs en ions monovalents de compensation de l'interstratifié-Li : 210 M.E.G (*), est supérieure à celle relative

) marque - Les teneurs en ions monovalents sont exprimées en m.éq.g par 00 g de minéral calciné à 1000° C, noté en abrégé M.E.G .

à l'interstratifié naturel additionnéede la capacité d'échange de cations soit 185 M.E.G. Ce phénomène a déjà été signalé par G.R. Frysinger et H.C. Thomas (1961) dans le cas d'un interstratifié vermiculite-biotite.

Dans le cas de l'interstratifié-K, c'est le contraire. On trouve 177 au lieu de 185 M.E.G : l'échange d'ions $Mg^{2+} \leftrightarrow K^{+}$ n'est donc pas total. Ce fait est confirmé par la courbe d'analyse thermique différentielle de la figure I-2. En effet, les deux pics endothermiques dûs à l'eau interfoliaire et à l'eau liée aux Mg^{2+} n'ont pas complètement disparu. Ils sont néanmoins très faibles.

2) Examen par diffraction des rayons X

Le tableau I-4 indique les valeurs (en Å) de la périodicité suivant la normale aux feuillets des minéraux séchés à l'air, comparées à celles d'une vermiculite décrite par I. Barshad (1948,1950).

TABLEAU I - 4

Cation interfoliaire	Interstratifié	Vermiculite décrite par I. Barshad
Mg^{2+} (naturel)	14,2; 12,4	14,3
Li^{+}	12,2; 11,2	12,6
K^{+}	11,3	10,4

L'équidistance des feuillets vermiculite passe de 14,2 à 12;2 Å pour l'interstratifié-Li. La raie à 11,2 Å provient de l'interstratifié feuillets mica-feuillets vermiculite-Li.

L'équidistance des feuillets vermiculite passe de 14,2 à 11,3 Å pour l'interstratifié-K au lieu de 10,4 pour une vermiculite vraie. Ce fait est probablement dû à un échange d'ions $Mg^{2+} \leftrightarrow K^{+}$ incomplet.

CHAPITRE II

ACTION DE SOLUTIONS SALINES SUR L'INTERSTRATIFIE (*)

Nous avons essayé de remplacer les ions potassium de l'interstratifié par d'autres cations en le mettant au contact de solutions salines de concentration variable allant de la solution diluée à la solution saturée. Au cours de ces expériences, nous avons constaté une fixation de sel par les feuillets vermiculite. Nous nous sommes proposé d'étudier plus à fond ce phénomène. Une première série d'essais est effectuée à la température du laboratoire, soit environ 20° C, une deuxième à 250° C.

(*) Remarque - Nous appellerons dorénavant interstratifié, le minéral initial ou l'un de ses produits de transformation obtenus par échange d'ions. Au besoin, nous préciserons la nature du cation interfoliaire des feuillets vermiculite.

I) ADSORPTION DE SELS PAR L'INTERSTRATIFIE A TEMPERATURE ORDINAIRE (ENVIRON 20° C)

A) PARAMETRES DE L'ETUDE

Dans une première partie, nous étudierons la fixation de divers sels par l'interstratifié-Mg:

a) la fixation de chlorures alcalins et d'ammonium,
b) la fixation d'autres halogénures de lithium et de potassium,
c) la fixation de chlorure de calcium.

Dans une deuxième partie, nous étudierons la fixation de chlorures alcalins par l'interstratifié-K.

Les essais sont effectués :

1) à concentration fixe et temps variable; nous nous limiterons à l'étude de l'action d'une solution très concentrée de chaque sel sur l'interstratifié,

2) à temps fixe et concentration variable; dans ce cas, le temps utilisé est long afin d'atteindre de façon certaine l'équilibre.

B) MODE OPERATOIRE

4 g de minéral sont mis au contact de 40 ml d'une solution saline de concentration variable à la température ambiante du labo-

ratoire, soit environ 20° C. Les solutions sont changées chaque mois. Après un certain temps de contact, l'interstratifié est rincé abondamment et rapidement à l'eau puis à l'acétone, séché à 40° C et conservé au dessiccateur sur actigel.

C) RESULTATS EXPERIMENTAUX

I) INTERSTRATIFIE-INITIALEMENT-Mg

a) Fixation de chlorures alcalins et d'ammonium

Chaque courbe de la figure II-1 représente, en fonction du temps, la teneur en ions chlorure de l'interstratifié (en M.E.G (*)) au contact d'une solution saline de concentration fixée arbitrairement ($[LiCl]$ = 10 moles/l, $[NaCl] = [KCl] = [NH_4Cl]$ = 3,75 moles/l).

On constate que la teneur en ions chlorure atteint un palier au bout de 15 jours pour LiCl et de 80 jours pour les trois autres sels.

Les courbes de la figure II-2 représentent chacune la teneur en ions chlorure de l'interstratifié après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution saline de concentration variable.

L'allure de ces courbes dépend de la nature du cation de la solution saline.

Pour LiCl, la fixation d'ions chlorure commence à partir d'une concentration de la solution saline de 5 moles/l, passe par un maximum, puis atteint un palier d'ordonnée 34 M.E.G.

Pour NaCl, KCl et NH_4Cl, cette fixation débute pour une concentration inférieure (environ I mole/l). Dans le cas de NaCl, elle augmente très rapidement avec la concentration de la solution saline sans aboutir à un palier. Les paillettes ont visiblement un peu épaissi. Dans le cas de KCl et NH_4Cl, la fixation d'ions chlorure

*) (cf. remarque chapitre I page 29)

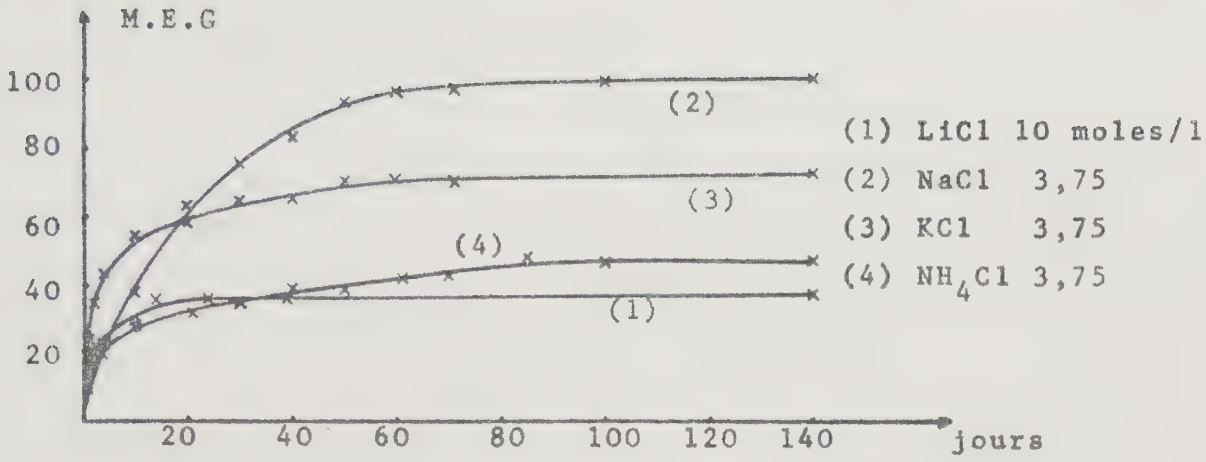


Figure II-1 : Teneur en ions chlorure de l'interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée variable avec une solution saline de concentration fixe.

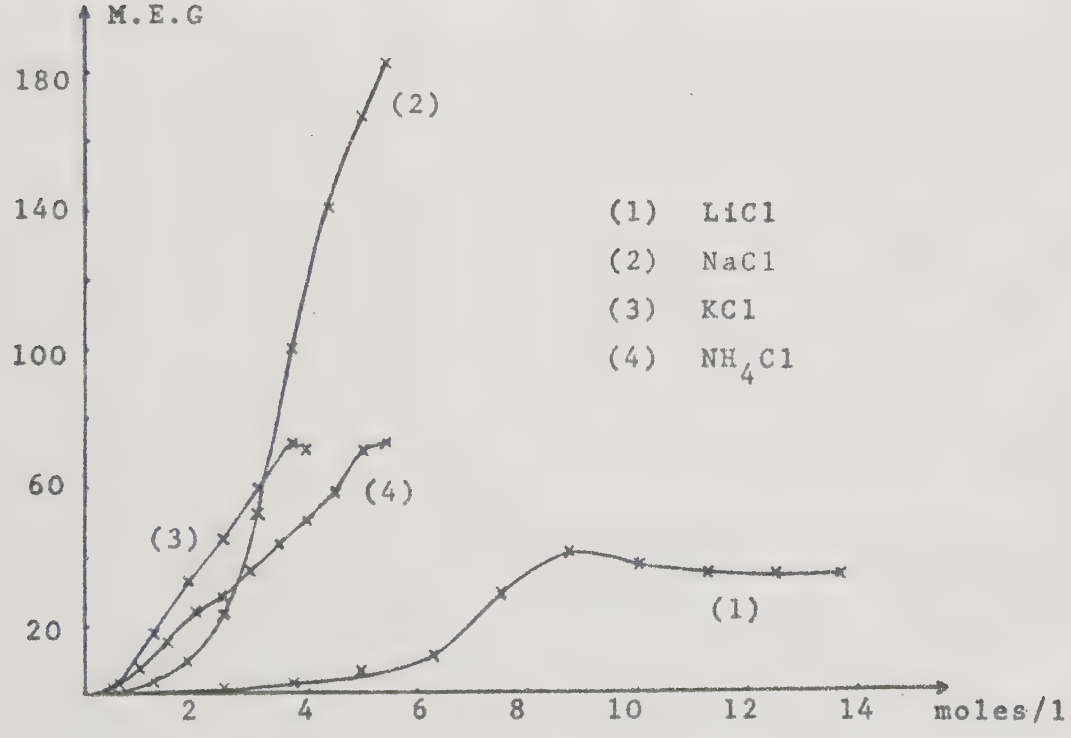


Figure II-2 : Teneur en ions chlorure de l'interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution saline de concentration variable.

est à peu près linéaire et atteint un palier très court d'ordonnée 72 M.E.G.

Si la concentration de la solution saline est inférieure à 2,5 moles/l, la fixation d'ions chlorure suit l'ordre :

$$LiCl < NaCl < NH_4Cl < KCl$$

On constate qu'elle augmente lorsque le rayon ionique du cation hydraté diminue. Cet ordre est comparable à la sélectivité de l'interstratifié vis-à-vis des cations échangeables :

$$Li^+ < Na^+ < K^+$$

Cette sélectivité a été montrée par E. Wilhelm (1962).

En conclusion, la fixation d'ions chlorure dépend de la nature du cation de la solution saline.

Sur la figure II-3, nous avons représenté les bilans des teneurs en ions monovalents de l'interstratifié après traitement par la solution de chlorure de sodium de concentration variable.

Nous constatons que la teneur en ions sodium du minéral (courbe 2) dépasse rapidement la valeur de la capacité d'échange de cations (81 M.E.G), puis augmente fortement. Elle atteint 274 M.E.G pour la solution saturée. Son augmentation suit celle de la teneur en ions chlorure (courbe 1).

L'interstratifié fixe donc à la fois des ions chlorure et des ions sodium.

A priori, de par sa structure, un tel minéral ne peut pas présenter un échange anionique et nous supposerons qu'il n'y en a pas. Chaque ion chlorure fixé aura sa charge négative compensée par celle d'un ion sodium également fixé.

Nous admettrons qu'il y a fixation de paires d'ions dans l'espace interfoliaire du minéral. En effet, après traitement par une solution concentrée de chlorure de sodium, les paillettes sont plus épaisses que les paillettes primitives.

La différence des teneurs en ions sodium et chlorure

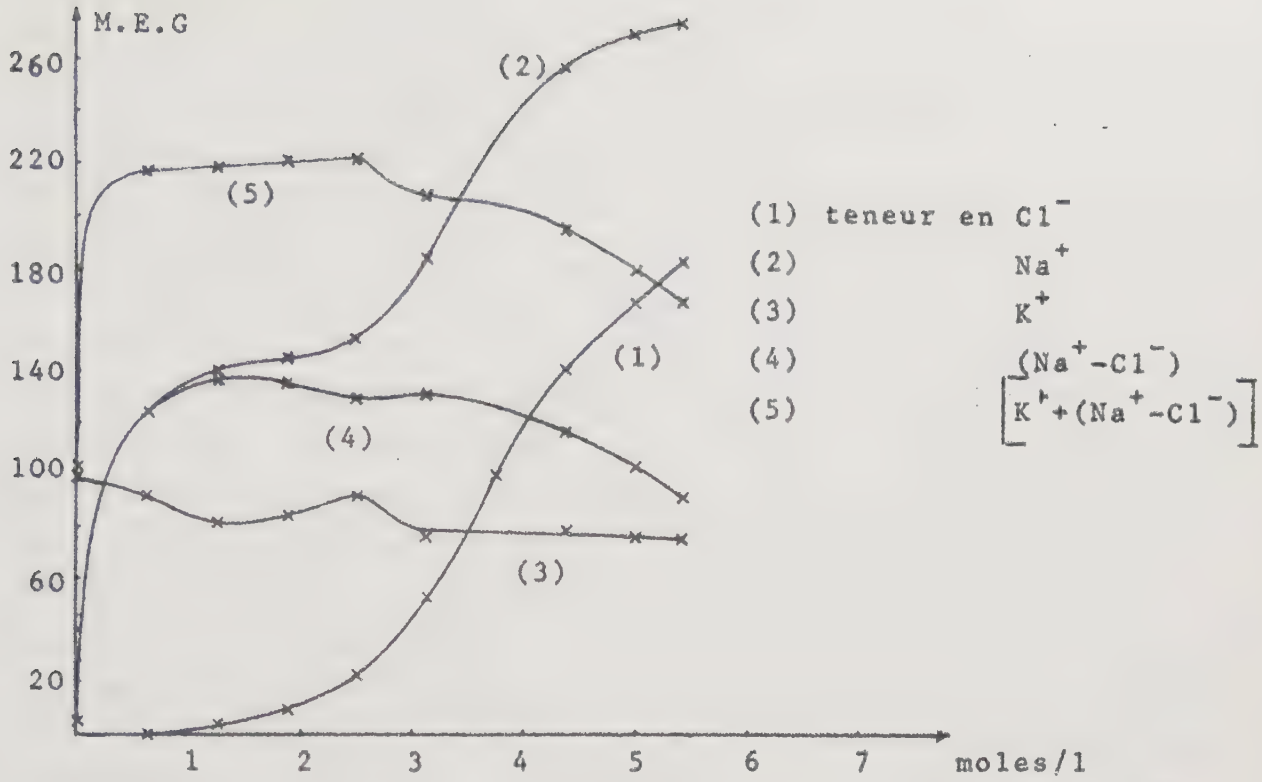


Figure II-3 : Interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution de NaCl de concentration variable.

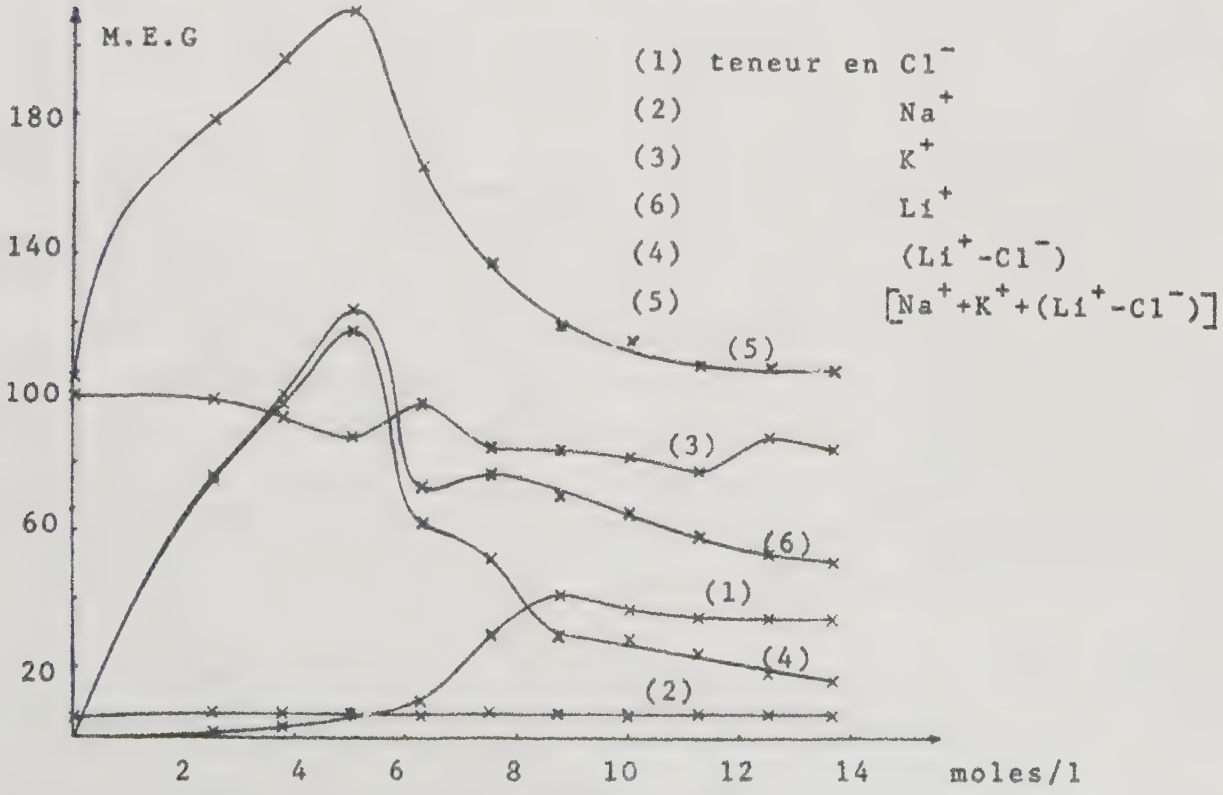


Figure II-4 : Interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution de LiCl de concentration variable.

$(Na^+ - Cl^-)$ (courbe 4) représente la quantité d'ions sodium de compensation à la suite de l'échange d'ions.

La somme des teneurs en ions potassium et en ions sodium de compensation $\left[K^+ + (Na^+ - Cl^-)\right]$ (courbe 5) représente la quantité totale de cations monovalents de compensation.

Remarquons que cette quantité est supérieure ou inférieure à la somme de la teneur en ions monovalents et de la capacité d'échange de cations de l'interstratifié-Mg (185 M.E.G) suivant que la concentration de la solution saline est inférieure ou supérieure à 4,8 moles/l. On en déduit que pour une concentration supérieure à 4,8 moles/l, l'échange de cations $Mg^{++} \leftrightarrow Na^+$ est incomplet. En effet, la teneur minimum correspondante en ions sodium est de 63 M.E.G pour la solution saturée. Elle est inférieure à la valeur de la capacité d'échange de cations : 81 M.E.G. Il en est probablement déjà ainsi dans le domaine de concentration de la solution saline allant de 2,5 à 4,8 moles/l. Lorsque cette concentration est comprise entre 1 et 2,5 moles/l, la somme $\left[K^+ + (Na^+ - Cl^-)\right]$ s'écarte peu de la valeur moyenne de 220 M.E.G. Cette valeur représente très certainement le nombre d'ions alcalins saturant la charge négative totale de la structure. Lorsque la concentration de la solution saline atteint 2,5 moles/l, le sel commence à pénétrer en grande quantité entre les feuillets. En même temps, l'échange d'ions $Mg^{++} \leftrightarrow Na^+$ devient incomplet et, ce, d'autant plus que la concentration de la solution et la quantité de sel fixé augmentent.

Pour bien faire, il faudrait suivre les variations de la teneur en ions magnésium de l'interstratifié ou des solutions salines après contact. Les mesures sont douteuses du fait que, d'une part, la capacité d'échange de cations ne représente qu'environ 5% de la teneur en magnésium de l'interstratifié et, d'autre part, qu'il contient des impuretés magnésiennes. Nous n'en parlerons donc pas.

En résumé, l'interstratifié-Mg mis au contact d'une solution de chlorure de sodium :

1) échange ses ions magnésium contre des ions sodium,

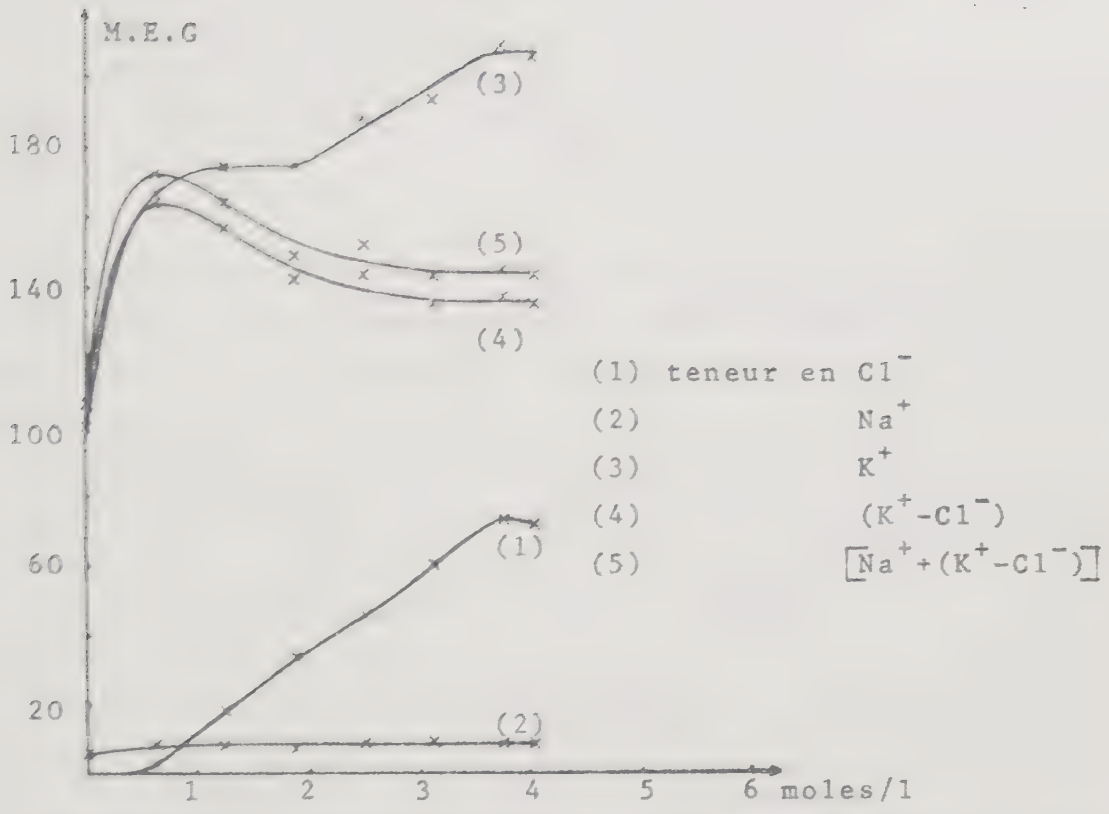


Figure II-5 : Interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution de KCl de concentration variable.

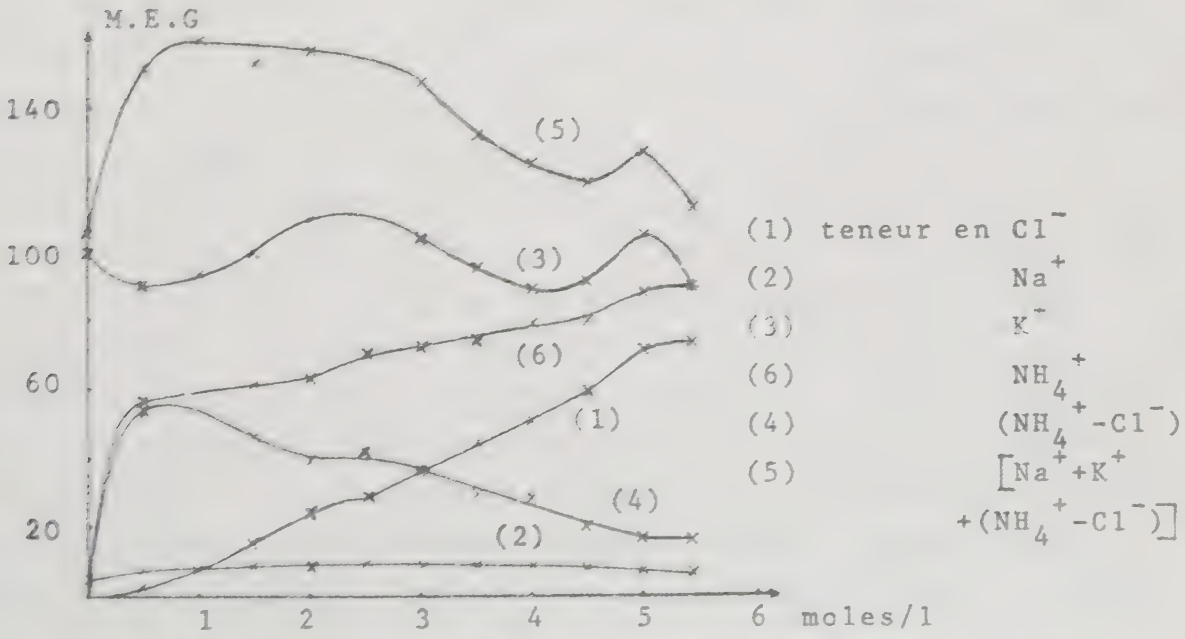


Figure II-6 : Interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution de NH_4Cl de concentration variable.

l'échange d'ions devenant de plus en plus difficile au fur et à mesure que la concentration de la solution augmente,

2) adsorbe des ions sodium et chlorure en proportion stoechiométrique ou, ce qui revient au même, des paires d'ions dans son espace interfoliaire.

Les figures II-4, 5 et 6 représentent les bilans des teneurs en ions monovalents de l'interstratifié après traitement par les trois autres solutions salines du type MCl(avec $M^+ = Li^+$, K^+ et NH_4^+) de concentration variable.

La somme $\left[Na^+ + K^+ + (M^+ - Cl^-)\right]$ (courbes 5) passe par un maximum, très prononcé pour LiCl, beaucoup moins pour KCl et NH_4Cl. Il est de :

211 M.E.G pour $\left[LiCl\right]$ = 5 moles/l

220 " " $0,63 < \left[NaCl\right] < 2,5$ moles/l

172 " " $\left[KCl\right]$ = 0,63 mole/l

159 " " $\left[NH_4Cl\right]$ = 1 mole/l

La valeur de 211 M.E.G pour LiCl est très voisine de celle mesurée pour NaCl : 220 M.E.G. Par contre, dans les cas de KCl et NH_4Cl, les valeurs sont très inférieures à 220 M.E.G. Elles sont même inférieures à la somme de la teneur en ions monovalents et de la capacité d'échange de cations de l'interstratifié-Mg (185 M.E.G). Dans ces deux derniers cas, l'échange d'ions n'est donc jamais total.

De part et d'autre de la valeur de la concentration correspondant au maximum, l'échange d'ions devient de plus en plus difficil Remarquons que c'est à partir du maximum que le sel commence à pénétrer entre les feuillets. Puis, au fur et à mesure que la concentration de la solution saline croît, la quantité de sel pénétrant entre les feuillets augmente et l'échange d'ions devient plus difficile. La quantité d'ions échangés (autres que K^+) est donnée par la diffé-

rence $\left[Na^+ + K^+ + (M^+ - Cl^-)\right] - \left[Na^+ + K^+\right]$ initial.

En solution saturée, elle est de : 3, 63, 39, 7 M.E.G respectivement pour LiCl, NaCl, KCl et NH_4Cl.

On peut dire que dans le cas de LiCl et NH_4Cl, l'échange d'ions est négligeable.

La sélectivité de l'interstratifié vis-à-vis des cations échangeables peut être déduite de l'abscisse du maximum de la somme

$$\left[Na^+ + K^+ + (M^+ - Cl^-)\right].$$

Elle suit l'ordre :

$$Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+$$

Pour les trois solutions : LiCl, NaCl et NH_4Cl, la teneur en ions potassium de l'interstratifié, après traitement, passe par deux minimums. L'un correspond à une solution relativement diluée, l'autre à une solution concentrée (Tableau II-1).

TABLEAU II-1

	Premier minimum		Deuxième minimum	
	K^+ en M.E.G	concentration de la solution en moles/l	K^+ en M.E.G	concentration de la solution en moles/l
LiCl	87	5,0	77	11,3
NaCl	81	1,4	75	5,4
NH_4Cl	89	0,5	87	4,0

La position du premier minimum coïncide dans tous les cas avec le remplacement maximum des ions échangeables par des cations de la solution.

Le deuxième minimum a lieu en même temps qu'une forte pénétration de sel entre les feuillets.

C'est la solution concentrée de chlorure de sodium qui entraîne le plus grand remplacement d'ions potassium.

b) Adsorption de chlorure, bromure et iodure de lithium et de potassium

Cette série d'essais a été entreprise dans le but de mettre en évidence l'influence de la taille de l'anion sur l'adsorption de sel.

A cet effet, nous utilisons comme sels les halogénures de lithium et de potassium dont l'adsorption tend vers une limite. Ceux de sodium offrent moins d'intérêt pour l'instant, car ils entrent en grande quantité dans l'espace interfoliaire.

La taille de l'anion joue un rôle. En effet, la teneur en anions de l'interstratifié mis au contact d'une solution concentrée d'halogénure de lithium ($[LiCl] = [LiBr] = 10$ moles/l $[LiI] = 6,25$ moles/l)(figure II-7) atteint un palier au bout d'un temps variable selon la nature de l'anion : 15 jours pour le chlorure et au moins 90 jours pour le bromure et l'iodure.

Dans le cas des halogénures de potassium ($[KX] = 3,75$ moles/l (figure II-8) la différence entre les trois sels est faible. Le palier est atteint au bout de 70 à 90 jours.

La pénétration du sel est donc d'autant plus lente que la taille de l'anion augmente.

L'ordonnée des six paliers est également différente, mais n'est pas significative. Il est préférable d'étudier la teneur en anions de l'interstratifié après un temps de contact fixe (140 jours) en fonction de la concentration des solutions salines.

Dans le cas des halogénures de lithium, les teneurs en ions chlorure et bromure sont voisines jusqu'au maximum d'adsorption (figure II-9 courbes 1 et 2). Ensuite, la teneur en ions chlorure diminue pour atteindre un palier d'ordonnée 34 M.E.G alors que la teneur en ions bromure passe par un minimum, puis rejoint le palier du chlorure. La courbe représentant la teneur en ions iodure a la

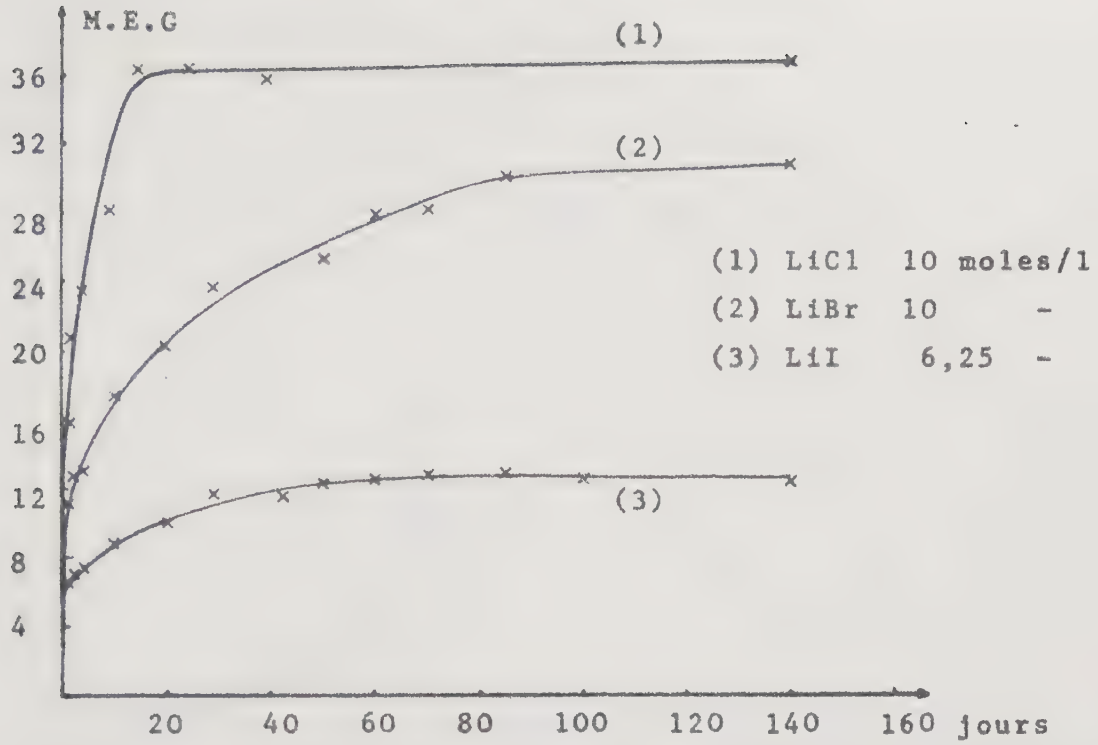


Figure II-7 : Teneur en ions halogénure de l'interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée variable avec une solution d'halogénure de lithium de concentration fixe.

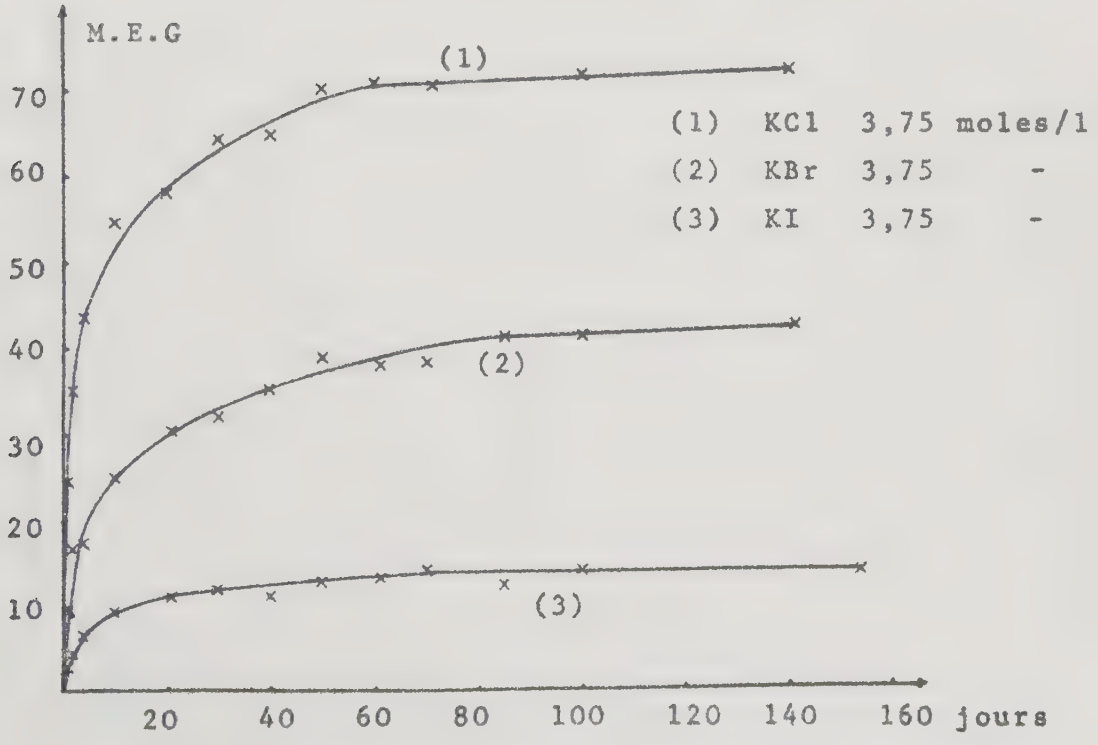


Figure II-8 : Teneur en ions halogénure de l'interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée variable avec une solution d'halogénure de potassium de concentration fixe.

même allure que celle relative à la teneur en ions bromure et passe par un maximum dont l'ordonnée est toutefois beaucoup plus faible.

Pour une concentration inférieure à 5,7 moles/1, la teneur en ions halogénure suit l'ordre :

$$LiCl > LiBr > LiI$$

la différence étant toutefois faible.

Dans le cas des halogénures de potassium (figure II-10), les courbes représentant les teneurs en ions halogénure sont sensiblement linéaires et tendent vers une limite au voisinage des solutions saturées. Cette limite a pour ordonnée 72 et 49 M.E.G respectivement pour KCl et KBr.

La teneur en ions halogénure suit l'ordre :

$$KCl > KBr > KI$$

Cet ordre est identique à celui des halogénures de lithium, mais les différences sont beaucoup plus marquées.

La quantité d'ions halogénure adsorbée diminue donc lorsque la taille de l'anion augmente.

Les figures II-11, 12, 13 et 14 représentent les bilans des teneurs en ions monovalents de l'interstratifié après traitement par les solutions d'halogénure de lithium et de potassium de concentration variable. Les bilans relatifs aux chlorures de lithium et de potassium ont été vus précédemment (figures II-4 et 5).

Les courbes obtenues pour le bromure et l'iodure de lithium sont semblables à celles obtenues pour le chlorure et les mêmes commentaires sont valables. Il faut toutefois noter un déplacement du maximum de la somme des teneurs en ions monovalents de compensation $\left[Na^+ + K^+ + (Li^+ - X^-)\right]$ (figures II-4, 11 et 12, courbes 5) vers les solutions diluées, en passant du chlorure au bromure et à l'iodure. Le maximum possède à peu près la même ordonnée dans les trois cas :

$$211 \text{ M.E.G pour } \left[LiCl\right] = 5 \text{ moles/1}$$

$$213 \text{ " " } \left[LiBr\right] = 4{,}4 \text{ moles/1}$$

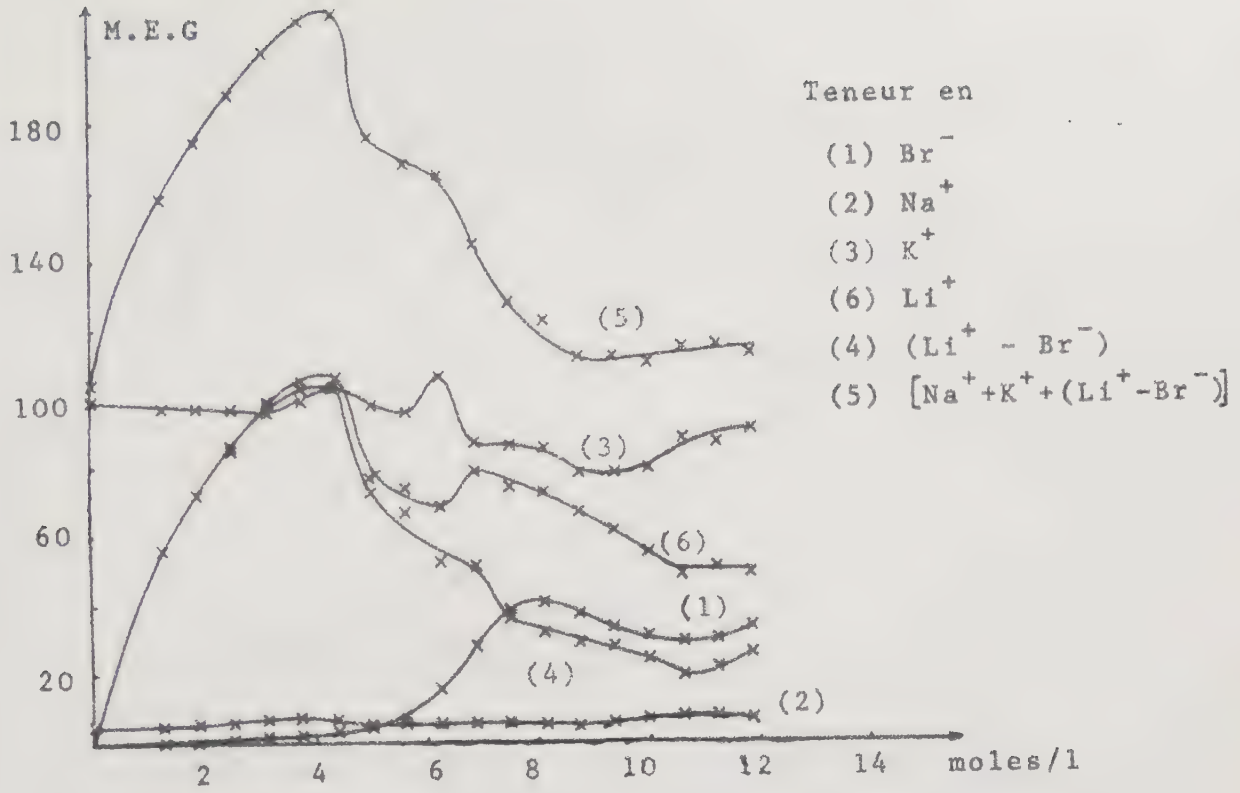


Figure II-11 : Interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution de LiBr de concentration variable.

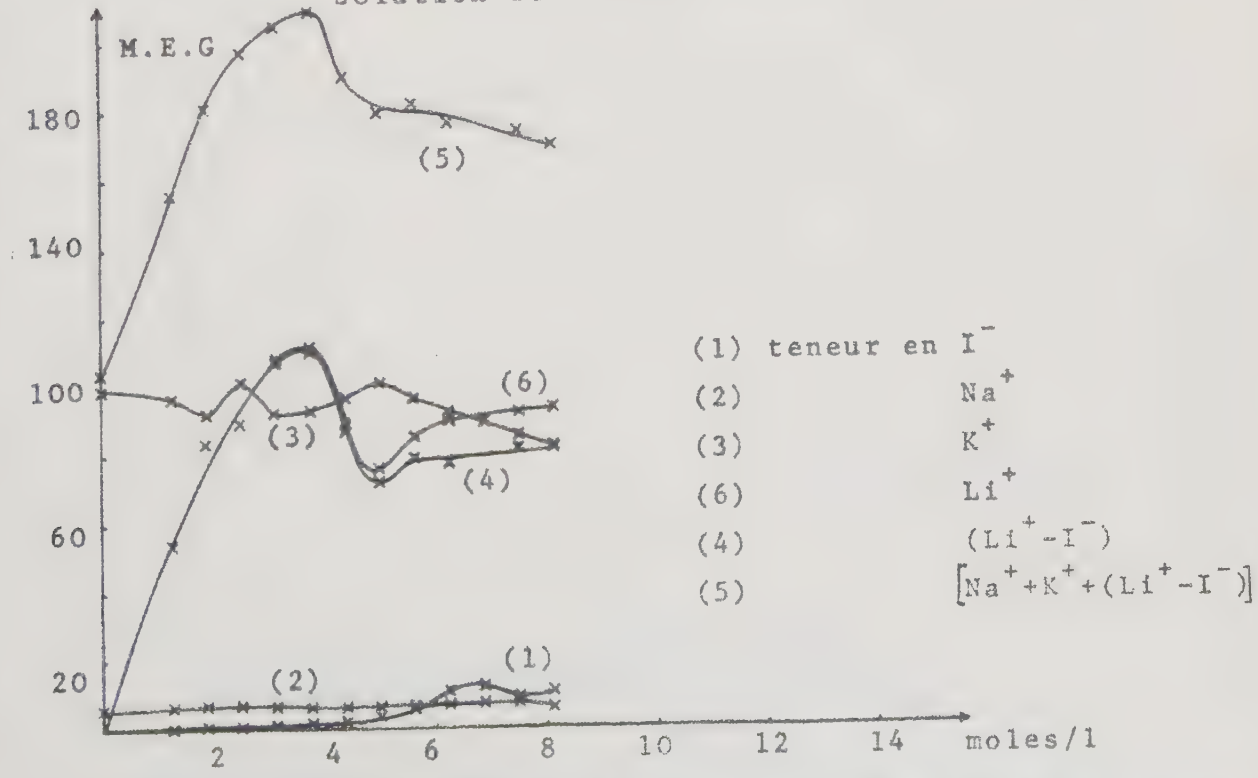
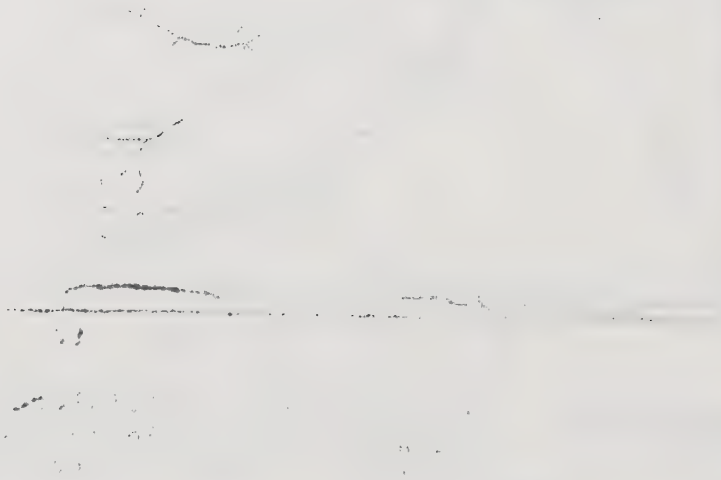


Figure II-12 : Interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution de LiI de concentration variable.



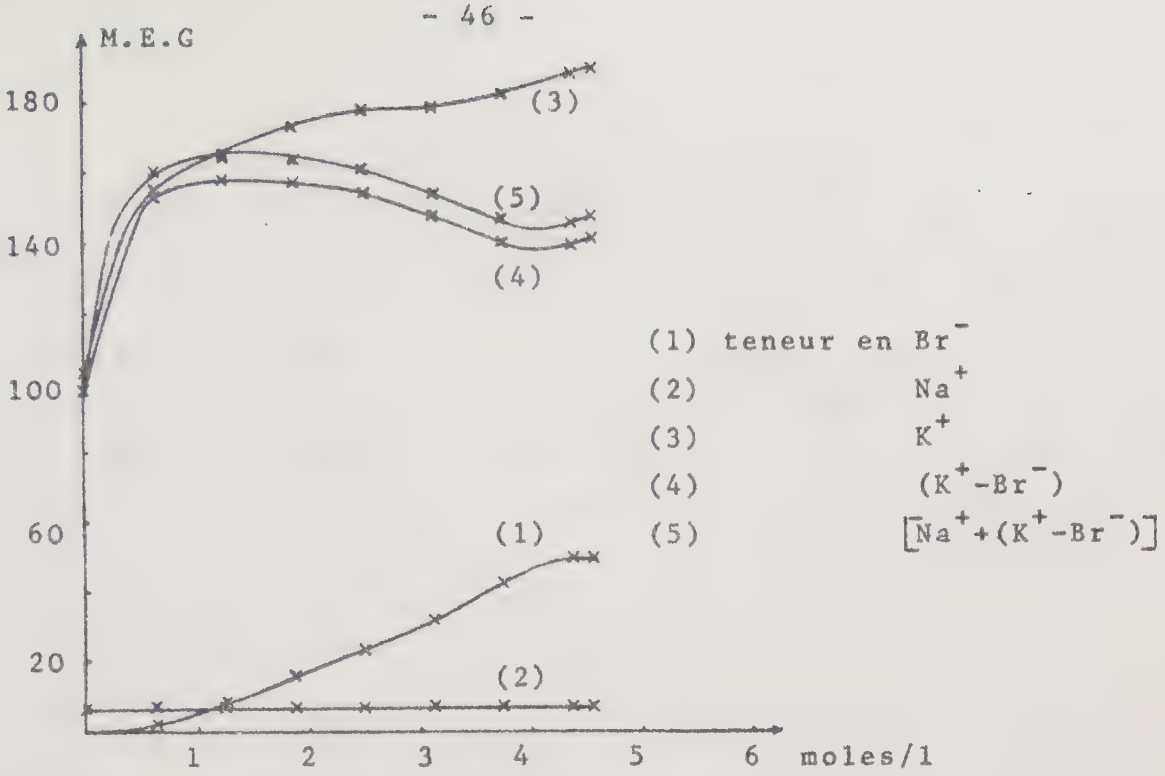


Figure II-13 : Interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution de KBr de concentration variable.

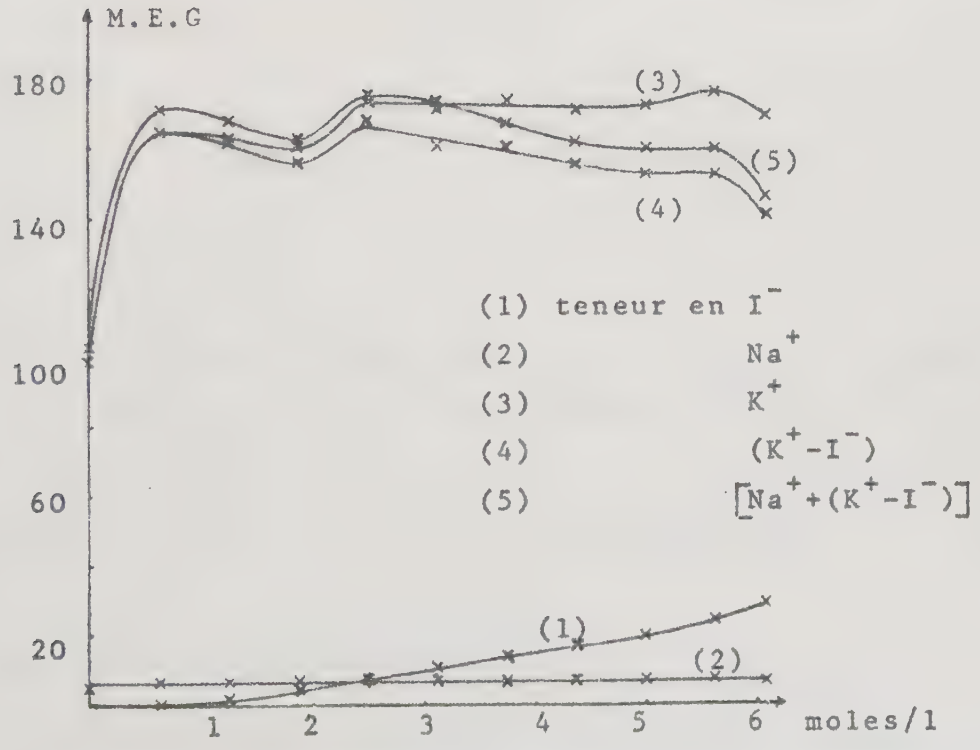


Figure II-14 : Interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution de KI de concentration variable.

209 M.E.G pour $\left[LiI\right]$ = 3,8 moles/1.

Ces valeurs sont supérieures à la somme de la teneur en ions monovalents et de la capacité d'échange de cations de l'interstratifié (185 M.E.G).

Au-delà du maximum, cette même somme diminue moins vite pour l'iodure que pour les chlorure et bromure de lithium.

De même, les courbes obtenues pour les bromure et iodure de potassium sont semblables à celles observées pour le chlorure. Il faut remarquer que le maximum de la somme $\left[Na^+ + (K^+ - X^-)\right]$ (figures II-5, 13 et 14, courbes 5) est plus étalé pour le bromure que pour le chlorure de potassium. Dans le cas de l'iodure, il apparaît deux maxima.

Le maximum se déplace vers les solutions concentrées en passant du chlorure au bromure et à l'iodure de potassium. Son ordonnée est à peu près la même dans les trois cas.

172 M.E.G pour $\left[KCl\right]$ = 0,6 mole/1

165 " " $\left[KBr\right]$ = 1,3 mole /1

171 " " $\left[KI\right]$ = 0,6 mole/1

175 " " $\left[KI\right]$ = 2,5 moles/1

Ces valeurs sont légèrement inférieures à la somme de la teneur en ions monovalents et de la capacité d'échange de cations de l'interstratifié (185 M.E.G).

Au-delà du maximum, la somme diminue moins vite en passant du chlorure au bromure et à l'iodure de potassium.

c) Adsorption de chlorure de calcium

La figure II-15 représente les résultats obtenus en substituant aux ions monovalents un ion divalent : l'ion calcium.

La teneur en ions chlorure de l'interstratifié mis au contact

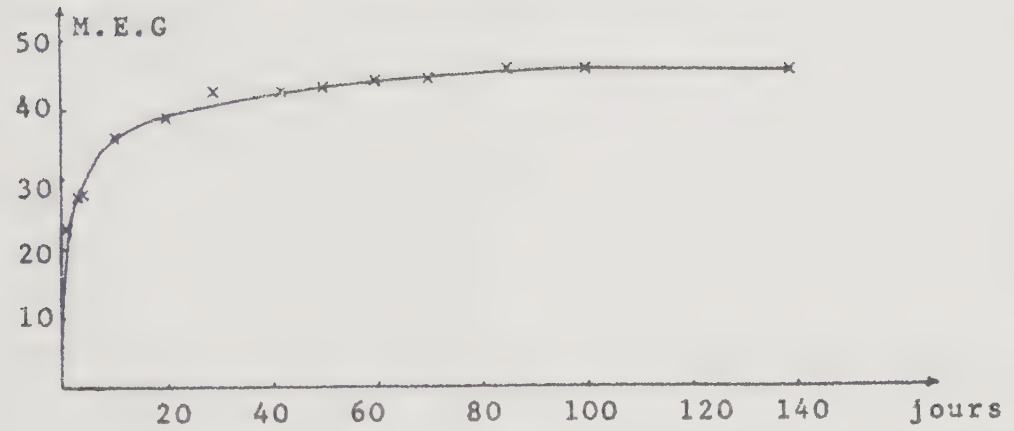


Figure II-15 : Teneur en ions chlorure de l'interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée variable avec une solution de $CaCl_2$ de concentration fixe (5 moles/l).

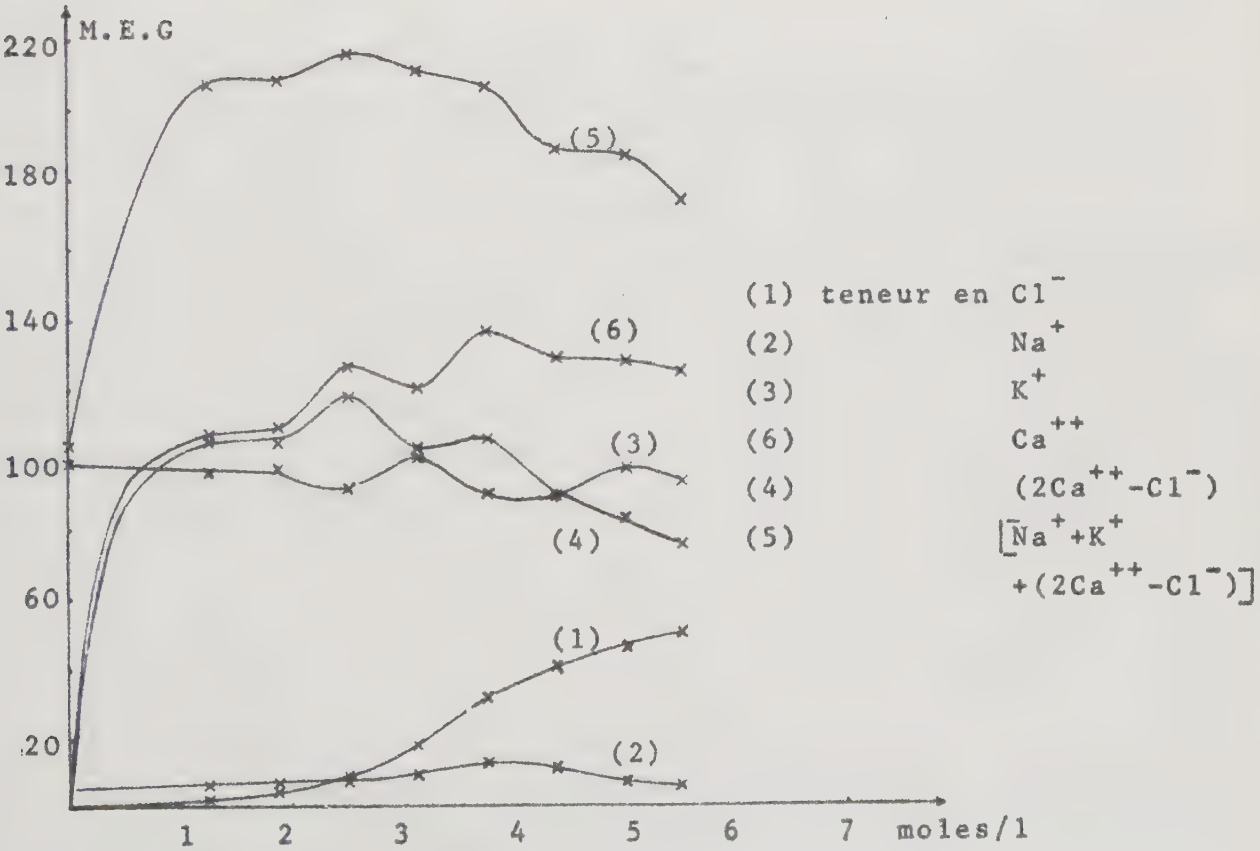


Figure II-16 : Interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 140 jours avec une solution de $CaCl_2$ de concentration variable.

d'une solution de chlorure de calcium à 5 moles/l augmente lentement et tend vers une valeur constante au bout d'environ 90 jours comme dans la plupart des cas précédents.

Les bilans des teneurs en ions monovalents et en ions calcium de l'interstratifié après traitement par une solution de chlorure de calcium de concentration variable sont représentés sur la figure II-16 (la teneur en ions calcium est exprimée en M.E.G). Les courbes rappellent celles obtenues à partir de solutions d'halogénure de lithium ou de chlorure de sodium.

La teneur en ions chlorure (courbe 1) devient notable à partir d'une concentration de la solution saline de 2,5 moles/l, puis augmente pour atteindre la valeur de 50 M.E.G pour la solution saturée.

La teneur en ions calcium (courbe 6) dépasse rapidement la valeur de la capacité d'échange de cations (81 M.E.G) et augmente peu à peu.

La différence des teneurs en ions calcium et chlorure ($2Ca^{++} - Cl^-$) (courbe 4) passe par un maximum pour $\left[CaCl_2\right] = 2,5$ moles/l. Il en est de même de la somme $\left[Na^+ + K^+ + (2Ca^{++} - Cl^-)\right]$: 216 M.E.G. Cette valeur est très voisine de celle mesurée pour le chlorure de sodium et les halogénures de lithium. La diminution de la somme à partir de cette concentration de la solution est due à un échange d'ions incomplet et, ce, d'autant plus que la concentration de la solution et la quantité de sel fixé augmentent. Le taux minimum d'échange d'ions $Mg^{++} \leftrightarrow Ca^{++}$ pour la solution saturée est de 69 M.E.G.

La teneur en ions potassium passe par deux minimums :

1) 91 M.E.G pour $\left[CaCl_2\right]$ = 2,5 moles/l

2) 88 " " $\left[CaCl_2\right]$ = 4,0 moles/l

En conclusion, les résultats observés sont voisins de ceux obtenus à partir de solutions de chlorure de sodium et d'halogénure de lithium.

II) INTERSTRATIFIE-INITIALEMENT-K

La nature des ions interfoliaires de l'interstratifié joue certainement un rôle important. L'étude précédente, reprise sur l'interstratifié-M, ne présente de l'intérêt que pour $M^+ = K^+$. En effet, les ions potassium provoquent un rétrécissement de l'espace interfoliaire. Mais l'échange d'ions et l'adsorption de sel sont-ils encore possibles ?

La préparation de l'interstratifié-K est indiquée dans le chapitre I.

Il suffit de rappeler que l'échange d'ions n'est pas total. Il n'y a que 71 M.E.G d'ions potassium qui se sont ajoutés aux 99 existants. Au moins 10 M.E.G d'ions magnésium sont restés dans la structure.

Les sels étudiés sont les chlorures de lithium, de sodium et de potassium.

Pour LiCl et NaCl, la vitesse d'adsorption des ions chlorure (figure II-17), comparée à celle relative à l'interstratifié-naturel, est nettement plus faible (cf. figure II-1).

Pour KCl, la vitesse d'adsorption des ions chlorure est pratiquement nulle. Nous n'indiquerons pas les résultats correspondants.

La figure II-18 représente les teneurs en ions chlorure de l'interstratifié en fonction des concentrations des trois solutions salines étudiées. Le temps de contact est fixé arbitrairement à 138 jours pour LiCl et 152 pour NaCl et KCl, bien que l'équilibre ne soit pas atteint.

On constate tout de suite qu'en passant de l'interstratifié-Mg à l'interstratifié-K (comparer les figures II-2 et II-18) l'allure des courbes et les teneurs en ions chlorure adsorbés sont différentes.

Pour LiCl, à partir d'une concentration de la solution de 4 moles/l, la teneur en ions chlorure est une fonction linéaire pour l'interstratifié-K alors qu'elle passait par un maximum pour l'interstratifié-Mg. Au bout du temps de contact utilisé, il n'apparaît pas de palier et la teneur maximum en ions chlorure est bien inférieure à celle correspondant au palier observé dans le cas de l'interstratifié-Mg, soit :

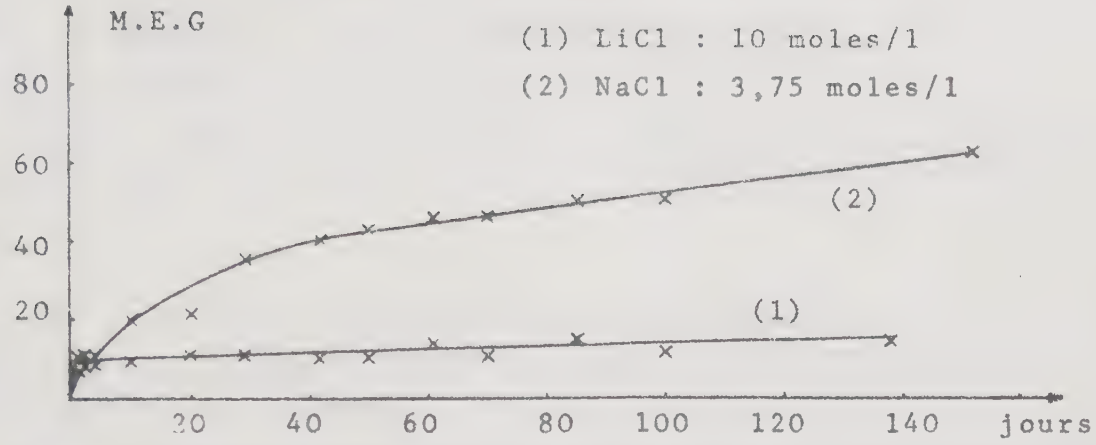


Figure II-17 : Teneur en ions chlorure de l'interstratifié-initialement-K après un contact d'une durée variable avec une solution saline de concentration fixe.

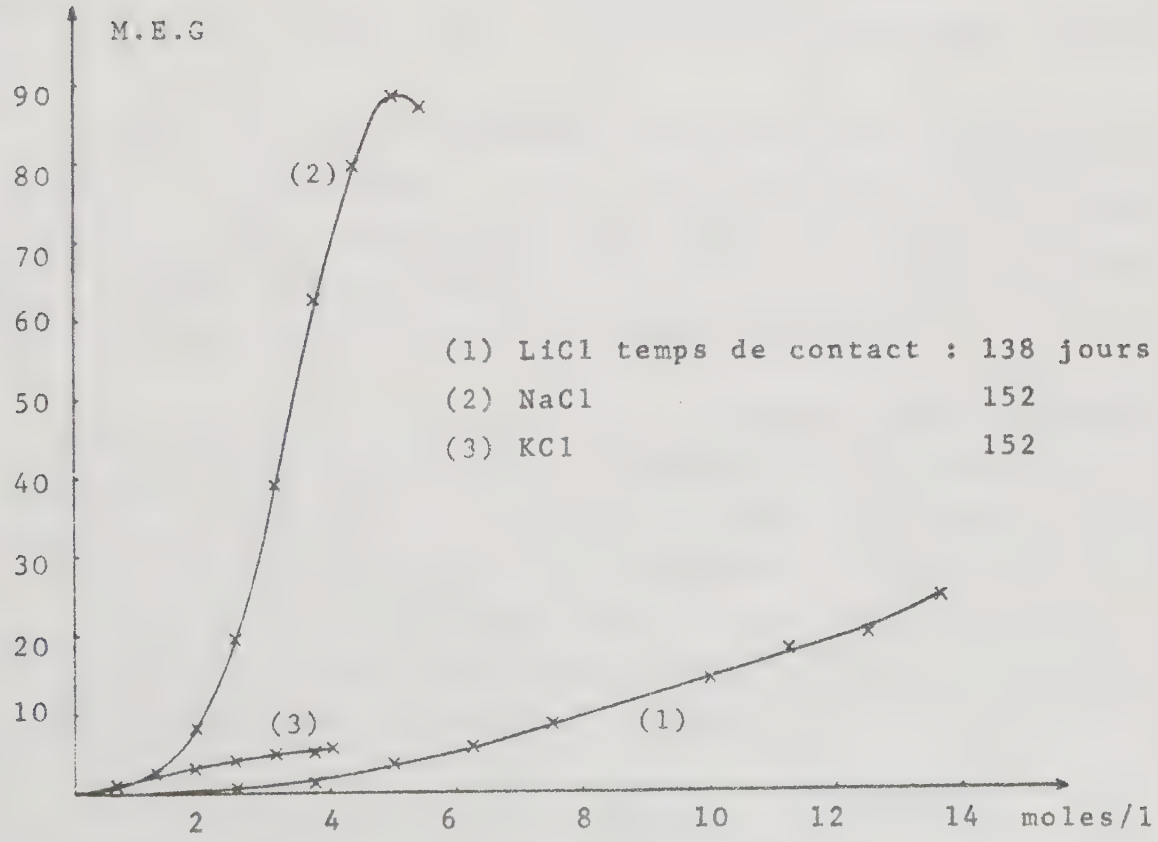


Figure II-18 : Teneur en ions chlorure de l'interstratifié-initialement-K après traitement par une solution saline de concentration variable.

25 M.E.G au lieu de 35. Dans le cas de NaCl, la courbe a la même allure pour l'interstratifié-Mg et l'interstratifié-K, mais pour ce dernier, la teneur en ions chlorure est environ deux fois plus faible. Elle est au maximum de 89 M.E.G au lieu de 182.

Enfin, pour KCl, la teneur en ions chlorure est négligeable, moins de 6 M.E.G alors que l'interstratifié-Mg peut en adsorber jusqu'à 72.

En conclusion, l'adsorption d'ions chlorure est plus difficile et conduit à une teneur plus faible pour l'interstratifié-K que pour l'interstratifié-Mg au bout du temps fixé. Avec KCl, elle est même pratiquement nulle. Mis à part ce cas, on ne peut pas conclure au sujet d'une éventuelle différence entre la quantité d'ions chlorure adsorbée par un feuillet vermiculite-initialement-Mg ou -K. En effet, d'une part,l'équilibre n'est pas atteint et, d'autre part, nous ne savons pas si tous les feuillets vermiculite-K prennent part à l'échange d'ions et à l'adsorption de sel et quel est le taux d'échange d'ions par feuillet.

En tous cas, cette différence de comportement prouve que l'adsorption d'ions chlorure se fait dans l'espace interfoliaire.Elle est plus facile pour l'interstratifié-Mg que pour l'interstratifié-K. En effet, l'espace interfoliaire est environ de 4 Å dans le premier cas alors qu'il est pratiquement nul dans le deuxième.

Les bilans des teneurs en ions monovalents de l'interstratifié après traitement par les solutions de chlorure de lithium et de sodium de concentration variable, sont représentés sur les figures II-19 et II-20. Il est inutile d'analyser la fixation de KCl, car la quantité d'ions chlorure adsorbée est très faible.

La teneur en ions potassium (courbe 3) diminue et passe par un minimum en solution concentrée. Elle passe de 170 M.E.G à :

113 M.E.G pour $\left[LiCl\right]$ = 9,0 moles/l

103 " " $\left[NaCl\right]$ = 3,1 moles/l

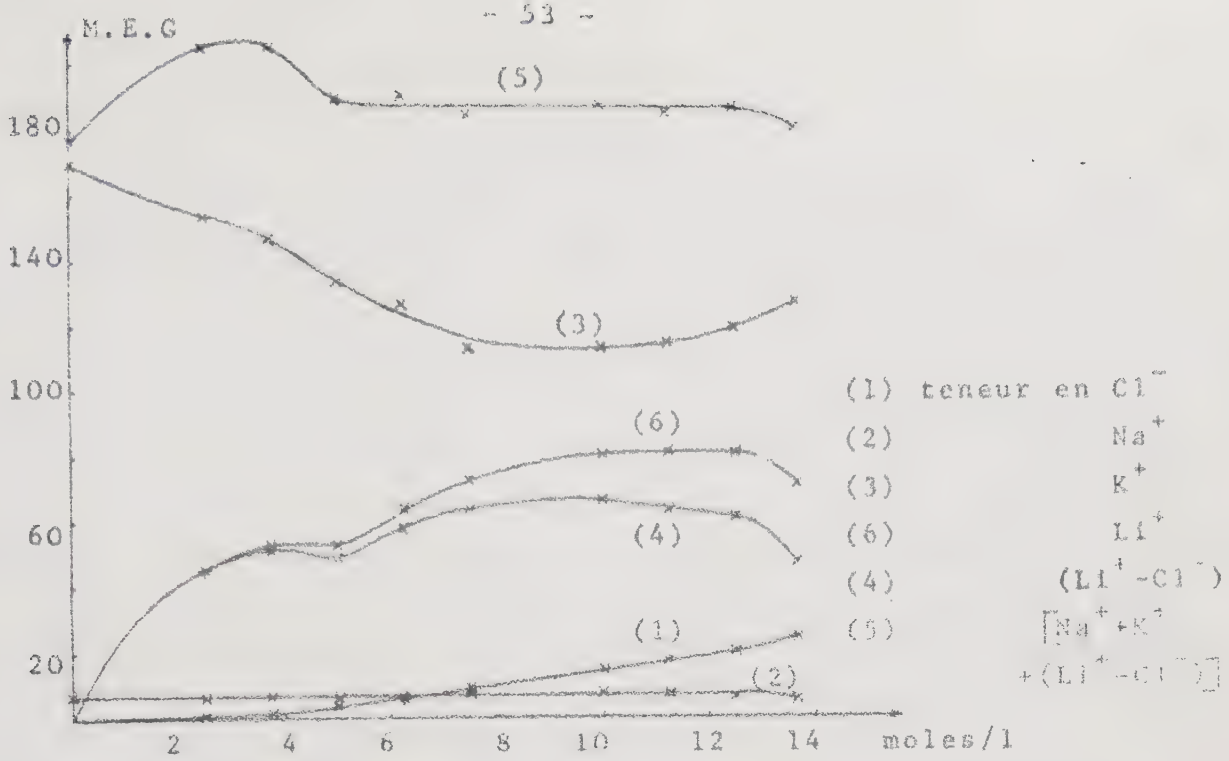


Figure II-19 : Interstratifié-initialement-K après un contact d'une durée de 138 jours avec une solution de LiCl de concentration variable.

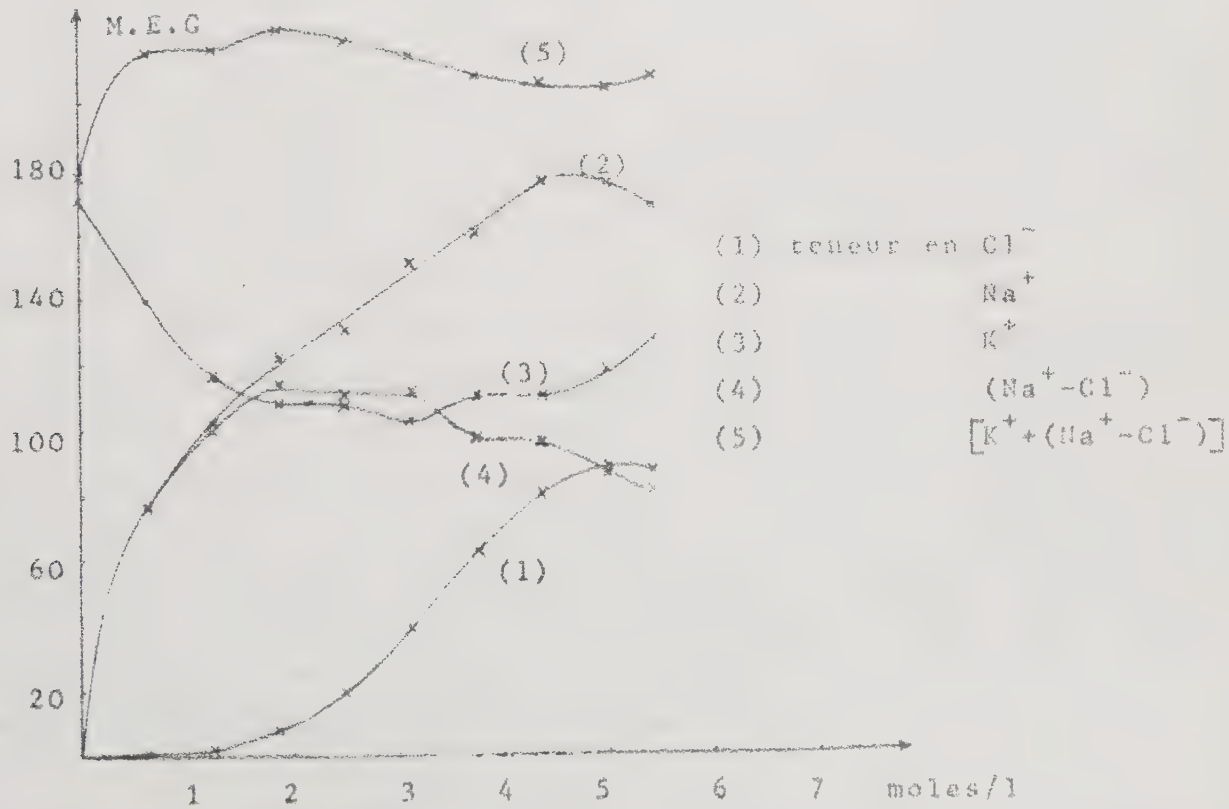


Figure II-20 : Interstratifié-initialement-K après un contact d'une durée de 152 jours avec une solution de NaCl de concentration variable.

La différence des teneurs en ions lithium et chlorure ($Li^+ - Cl^-$) (figure II-19, courbe 4) ou sodium et chlorure ($Na^+ - Cl^-$) (figure II-20, courbe 4) augmente et passe par un maximum correspondant au minimum précédent. Il y a donc échange d'ions $K^+ \leftrightarrow Li^+$ et $K^+ \leftrightarrow Na^+$.

Comparons les courbes 4 des figures II-3 et II-20 représentant la teneur en ions sodium de compensation des interstratifié-Mg et -K en fonction de la concentration de la solution de chlorure de sodium. Dans toute la gamme de concentrations, la teneur en ions sodium de compensation de l'interstratifié-initialement-Mg est supérieure à celle de l'interstratifié-initialement-K. Ces teneurs se rapprochent toutefois l'une de l'autre au fur et à mesure que la concentration de la solution augmente. L'échange d'ions est donc plus facile avec l'interstratifié-Mg qu'avec l'interstratifié-K.

Dans le cas de LiCl, il faut comparer les courbes 4 des figures II-4 et II-19. Pour toute concentration en LiCl comprise entre 3 et 5 moles/l, la teneur en ions lithium de compensation de l'interstratifié-initialement-Mg est supérieure à celle de l'interstratifié-initialement-K. Au-delà, ces teneurs se rapprochent l'une de l'autre, puis à partir de $\left[LiCl\right] = 6,6$ moles/l c'est la teneur en ions lithium de compensation de l'interstratifié-initialement-K qui est la plus forte. Donc pour $\left[LiCl\right] < 6,6$ moles/l, l'échange d'ions est plus facile pour l'interstratifié-Mg que pour l'interstratifié-K et pour $\left[LiCl\right] > 6,6$ moles/l, c'est le contraire.

Pour toutes les concentrations des solutions, la somme des teneurs en cations monovalents de compensation $\left[Na^+ + K^+ + (Li^+ - Cl^-)\right]$ (figure II-19, courbe 5) ou $\left[K^+ + (Na^+ - Cl^-)\right]$ (figure II-20, courbe 5) est supérieure à celle de l'interstratifié-K initial (177 M.E.G) et à celle de l'interstratifié-Mg, capacité d'échange de cations comprise (185 M.E.G). On en déduit qu'en plus de l'échange d'ions $K^+ \leftrightarrow Li^+$ ou $K^+ \leftrightarrow Na^+$ il existe un autre échange ionique. Les sommes en question représentent la charge des feuillets compensée par des ions monovalents et prennent la valeur maximum :

206 M.E.G pour $\left[LiCl\right] = 3,1$ moles/l

222 M.E.G pour $\left[NaCl\right]$ = 1,9 mole /1

Ces valeurs sont comparables à celles obtenues pour l'interstratifié-Mg. Il faut toutefois noter que les abscisses des maximums comparées à celles relatives à l'interstratifié-Mg (cf. figures II-3 et II-4) sont légèrement déplacées vers les faibles concentrations.

Lorsque la somme des cations monovalents de compensation est maximum, dans le cas de LiCl, 18 M.E.G d'ions potassium ont été déplacés alors que 50 M.E.G d'ions lithium de compensation sont entrés dans la phyllite.

De même dans le cas de NaCl, 62 M.E.G d'ions potassium ont été déplacés alors que 113 M.E.G d'ions sodium de compensation sont entrés dans la phyllite.

Le deuxième phénomène d'échange d'ions mis en évidence est :

- soit un échange avec des ions magnésium plus fortement retenus,
- soit un remplacement d'ions hydrogène.

Nous n'avons pas vérifié s'il restait des ions magnésium interfoliaires après détermination de la capacité d'échange de cations par l'acétate d'ammonium. Par contre, il en reste après transformation du minéral initial en interstratifié-K. On s'en aperçoit en analyse thermique différentielle et dans l'étude radiocristallographique.

Il faut remarquer que l'échange des ions potassium des feuillets vermiculite-K de l'interstratifié-K est un peu moins difficile que l'échange des ions potassium des feuillets mica-K. En effet, dans les conditions opératoires utilisées, une solution à 11,3 moles LiCl/1 déplace 22% des ions potassium de l'interstratifié-Mg, donc des feuillets mica-K, et 33% des ions potassium de l'interstratifié-K, donc des feuillets mica-K et vermiculite-K. Si l'on substitue une solution de NaCl à 3,1 moles/1 à la solution de LiCl ces valeurs sont respectivement de 22% et 39%.

En conclusion, nous avons constaté pour l'interstratifié-K

que :

1) Il n'y a pas d'adsorption de chlorure de potassium dans les feuillets fermés par des ions potassium.

2) L'adsorption de chlorure de lithium ou de sodium est accompagnée d'un échange d'ions potassium-lithium ou potassium-sodium.

On en déduit que la teneur en ions potassium de l'interstratifié-initialement-Mg, après traitement par des solutions salines, est liée à la présence de feuillets mica non touchés par l'échange d'ions et l'adsorption de sel. Seuls, les feuillets initialement vermiculite et les feuillets mica transformés en feuillets vermiculite au cours de la réaction prennent part à l'adsorption de sel.

III) INTERPRETATION DES RESULTATS

Quand l'interstratifié mica-vermiculite est mis au contact d'une solution saline de concentration croissante, il se produit deux phénomènes :

a) Il y a échange d'ions entre les cations échangeables des feuillets vermiculite et les cations de la solution. L'échange d'ions, d'abord faible en solution diluée, augmente, passe par un maximum, puis diminue.

b) A partir du maximum, il y a adsorption de sel dans l'espace interfoliaire. Dans certains cas, elle atteint un palier et présente quelquefois un maximum.

a) Echange d'ions

Il existe une concentration de la solution saline pour laquelle la somme des cations monovalents de compensation (et des Ca^{++} lorsqu'on utilise des solutions de $CaCl_2$) est maximum, c'est-à-dire que l'échange d'ions est maximum. Les valeurs moyennes de cette somme pour les différents cations sont consignées dans le tableau II-2.

TABLEAU II-2

	Interstratifié initialement-Mg	Interstratifié initialement-K
LiX	211 M.E.G	206 M.E.G
NaCl	220 "	222 "
KX	172 "	
NH_4Cl	159 "	
$CaCl_2$	216 "	

La moyenne pour LiX, NaCl, ~~KX~~ $CaCl_2$ est : 216 ± 5 M.E.G.

Ce maximum peut être atteint avec une solution diluée en la renouvelant plus souvent et en augmentant le temps de contact. Ainsi, par exemple, pour l'interstratifié-Li préparé par lixiviation en colonne à 80°C avec une solution d'acétate de lithium à pH 7 (chapitre I), la somme des ions monovalents de compensation atteint la valeur de 210 M.E.G.

La valeur obtenue, comprise entre 210 et 220 M.E.G, est suffisamment reproductible pour que nous admettions qu'elle représente la charge négative des feuillets. Celle-ci est compensée dans l'interstratifié naturel par des ions potassium, magnésium et peut-être hydrogène.

Les solutions de chlorure de potassium et d'ammonium font exception; elles ne permettent pas d'atteindre cette valeur.

Quand on s'éloigne de la solution de concentration la plus favorable, par dilution ou concentration, l'échange d'ions devient de plus en plus difficile et incomplet.

La nature de l'anion de la solution joue un léger rôle sur l'échange d'ions. Lorsque le rayon ionique hydraté de l'anion augmente, le maximum de l'échange d'ions est déplacé vers les solutions diluées pour LiY et vers les solutions concentrées pour KY.

La sélectivité des feuillets vermiculite pour les cations

monovalents suit l'ordre:

$$Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+$$

Elle augmente lorsque le rayon ionique du cation hydraté diminue.

L'échange des ions potassium des feuillets mica est très difficile. La solution saline la plus active est la solution de chlorure de sodium concentrée (elle déplace jusqu'à 24% des ions potassium).

(b) L'adsorption de sel

Le début de l'adsorption de sel est lié au maximum de l'échange d'ions, puis cette adsorption augmente avec la concentration de la solution saline. En même temps, l'échange d'ions devient plus difficile et diminue.

Cette adsorption a lieu dans l'espace interfoliaire des feuillets vermiculite de l'interstratifié et dépend de son épaisseur.

Elle dépend également de la nature du cation et de l'anion du sel.

L'affinité de la phyllite pour LiCl, NaCl, NH_4Cl et KCl suit le même ordre que sa sélectivité vis-à-vis des cations échangeables :

$$Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+$$

En d'autres termes, les propriétés d'adsorption reflètent les propriétés d'échange d'ions. On en conclut que la surface des feuillets manifeste les mêmes propriétés vis-à-vis des cations échangeables que vis-à-vis des cations du sel adsorbé. Les charges positives des premiers sont compensées par les charges négatives de la structure alors que celles des seconds le sont par des ions chlorure.

On peut imaginer le processus suivant : un cation est adsorbé dans l'espace interfoliaire, puis est suivi immédiatement d'un ion chlorure afin que la neutralité électrique de la phase solide soit respectée. On peut ainsi parler d'adsorption de paires d'ions.

La quantité de sel adsorbée diminue lorsque le rayon ionique de l'anion augmente.

En résumé, les deux facteurs importants qui gouvernent l'échange d'ions et l'adsorption de sel sont :

) le rayon ionique du cation hydraté,

L'affinité des feuillets vermiculite pour un cation est une fonction décroissante de son rayon ionique hydraté.

) l'épaisseur de l'espace interfoliaire.

ette épaisseur ne dépend pas uniquement de la nature du cation interfoiaire mais aussi de la concentration de la solution saline. En effet, . Norrish et J.A. Rausell-Colom (1963) ont montré que la périodicité suivant la normale aux feuillets d'une vermiculite-Li en paillettes, u contact d'une solution de chlorure de lithium, diminue lorsque la oncentration c de la solution augmente. Cette périodicité suit la oi :

$$d = 23{,}8(c)^{-1/2} + 22 \quad \text{Å}$$

On peut essayer de donner une interprétation des phénomènes bservés.

En solution diluée, la vitesse d'échange d'ions est une fonction de la concentration de la solution saline. L'échange d'ions devient plus facile lorsque la concentration de la solution augmente. ais alors :

1) la quantité d'eau disponible par ion et par unité de volume e l'espace interfoliaire diminue,

2) le rayon ionique des cations hydratés diminue, aussi bien elui des cations de la solution que celui des cations de compensation, ar conséquent leur affinité pour l'espace interfoliaire augmente,

3) l'épaisseur de l'espace interfoliaire hydraté diminue,

4) les vitesses de diffusion des différents ions dans l'espae interfoliaire diminuent puisque le nombre de particules par unité e volume augmente. Ceci est d'autant plus vrai à partir du moment où e sel pénètre dans l'espace interfoliaire.

On comprend aisément que :

- l'échange d'ions passe par un maximum puis devient de plus

n plus difficile,

- l'adsorption de cations de la solution est de plus en plus orte. La phase solide devant rester électriquement neutre, il entre ans l'espace interfoliaire une quantité équivalente d'anions.

La concentration de la solution augmentant toujours :

1) l'affinité des cations pour la surface de l'interstratifié ontinue à augmenter,

2) l'épaisseur de l'espace interfoliaire continue à diminuer.

On conçoit que l'adsorption de sel, dans le cas de LiCl et iCl, atteigne un palier en passant ou non par un maximum.

Ce palier représente une certaine forme de saturation en sel le l'espace interfoliaire.

Il est probable que NaCl se comporte comme LiCl, mais on n'observe alors que la partie de la courbe située avant le maximum, car la concentration de la solution est limitée par sa saturation.

Il est étrange de constater que les ions potassium et ammonium qui ont un rayon ionique hydraté inférieur à ceux des ions lithium et sodium et, par conséquent, une affinité plus grande pour les feuillets vermiculite, conduisent à un échange d'ions partiel.

Rappelons les valeurs de la teneur en ions monovalents de compensation obtenues :

1) Interstratifié-Mg en paillettes + CH_3COO^- (1mole/l) : 177 M.E.G
2) " " " paillettes + KX : 172 "
3) " " " poudre (C.E.C comprise) : 185 "
4) " " " paillettes + NH_4Cl : 159 "

Il ne semble pas que les vitesses de diffusion interviennent ici. En effet, les valeurs de la somme des ions monovalents de compensation, obtenues dans des conditions très différentes, comme 1) et 2) (cf. chapitre I, page 29), sont voisines.

Différents auteurs (G.R. Frysinger et H.C. Thomas 1961, J. Keay et A. Wild 1961, G.F. Walker 1963) ont constaté un phénomène semblable au sujet de vermiculites. Quand ils échangent les ions interfoliaires par des ions K^+, NH_4^+ et Cs^+, l'échange d'ions n'est

pas total. Ils attribuent ce fait à la tendance de ces ions à réduire l'épaisseur de l'espace interfoliaire. Au fur et à mesure que l'échange d'ions progresse, la structure de la vermiculite tend vers celle d'un mica, ce qui a pour effet d'arrêter l'échange d'ions avant qu'il ne soit total.

Il est vraisemblable que cette explication puisse également s'appliquer à notre cas.

Il y a encore une autre hypothèse : les ions magnésium échangeables ne sont peut-être pas tous liés avec la même force aux feuillets vermiculite.

Bien que la capacité d'échange de cations de l'interstratifié ait été mesurée sur le minéral en poudre, sa valeur peut cependant être trop faible.

II) ADSORPTION DE SELS PAR L'INTERSTRATIFIE A HAUTE TEMPERATURE : 250°C

Nous avons vu que l'interstratifié-Mg mis au contact d'une solution saline à température ordinaire libère une certaine quantité d'ions potassium de ses feuillets mica. Cette quantité est relativement faible puisqu'elle ne dépasse pas 24% dans les meilleures conditions (solution de chlorure de sodium à 3,1 moles/l). On pouvait se demander si à haute température le déplacement des ions potassium n'est pas moins difficile. Il est également intéressant de voir s'il y a adsorption de sel dans ces conditions.

A) PARAMETRES DE L'ETUDE

Dans cette deuxième série d'essais, nous nous limiterons à l'étude comparative de l'action de solutions de chlorure de lithium, de sodium et de potassium sur l'interstratifié-Mg, puis sur l'interstratifié-Li.

Les essais sont effectués uniquement à temps fixe et concentration variable. Nous admettrons qu'à 250°C un temps de contact de trois jours est suffisant pour atteindre l'équilibre ou un état proche de l'équilibre.

B) MODE OPERATOIRE

On introduit dans des tubes en cuivre de 70 ml :

- une quantité donnée de sel,
- 30 ml d'eau distillée,
- 3 g d'interstratifié.

Les tubes scellés sont mis à l'autoclave à 250°C pendant trois jours. Après traitement, l'interstratifié est rincé abondamment et rapidement à l'eau, puis à l'acétone, séché à 40°C et conservé au dessiccateur sur actigel.

C) RESULTATS EXPERIMENTAUX

1) INTERSTRATIFIE-INITIALEMENT-Mg

Les courbes de la figure II-21 représentent chacune la teneur en ions chlorure de l'interstratifié après un contact d'une durée de trois jours avec une solution saline de concentration variable.

De même qu'à température ordinaire, l'allure des courbes dépend de la nature du cation de la solution saline.

En solution diluée ($[sel] \leq 0,39$ mole /100 ml d'eau) la teneur en ions chlorure suit l'ordre déjà observé à température ordinaire :

$$LiCl < NaCl < KCl$$

mais au fur et à mesure que la concentration des solutions augmente, cet ordre devient :

$$NaCl < LiCl < KCl$$

puis : $NaCl < KCl < LiCl$

Pour NaCl et KCl, la teneur en ions chlorure est d'abord sensiblement linéaire, puis passe par un maximum, d'ordonnée :

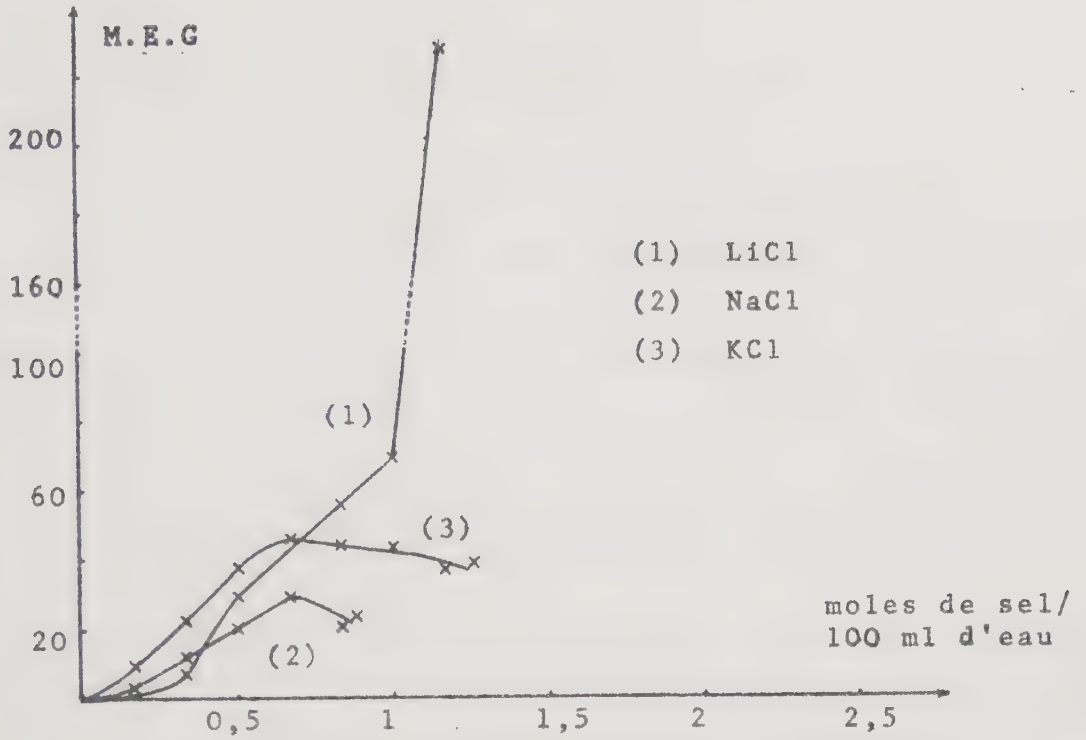


Figure II-21 : Teneur en ions chlorure de l'interstratifié-initialement-Mg après un contact d'une durée de 3 jours à 250°C avec une solution saline de concentration variable.

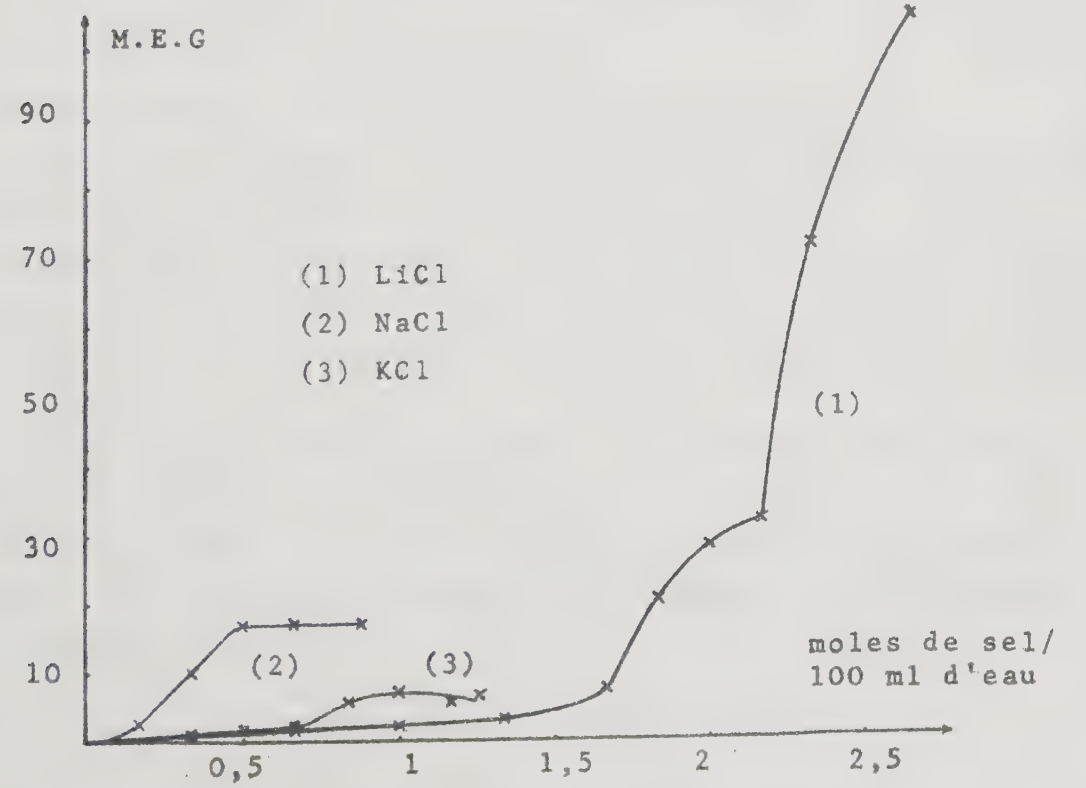


Figure II-22 : Teneur en ions chlorure de l'interstratifié-initialement-Li après un contact d'une durée de 3 jours à 250°C avec une solution saline de concentration variable.

46 M.E.G pour $\left[KCl\right]$ = 0,67 mole/100 ml d'eau

29 " " $\left[NaCl\right]$ = 0,67 mole/100 ml d'eau

Pour LiCl, après une période d'induction, l'adsorption d'ions chlorure est linéaire pour des concentrations de la solution comprises entre 0,5 et 1 mole/100 ml d'eau, puis augmente brutalement. Les points expérimentaux sont alors dispersés. La fixation atteint 700 à 900 M.E.G d'ions chlorure pour les plus fortes concentrations étudiées.

Le point qui correspond à un changement de pente brutal a pour ordonnée 69 M.E.G d'ions chlorure fixés ($\left[LiCl\right]$ = 1 mole/100 ml d'eau).

Après traitement, les paillettes sont identiques aux paillettes initiales tant que l'on ne dépasse pas le point anguleux de la courbe. Au-delà, l'épaisseur augmente progressivement pour atteindre dix fois sa valeur initiale.

Les bilans des teneurs en ions monovalents de l'interstratifié (Tableau II-3) sont établis pour les points les plus intéressants :

- le maximum, dans le cas de NaCl et KCl,
- le point anguleux et un autre point correspondant à une forte fixation d'ions chlorure, dans le cas de LiCl.

Nous constatons que, pour les points choisis, la valeur de la somme des ions monovalents de compensation $\left[Na^+ + K^+ + (M^+ - Cl^-)\right]$ est comparable à la valeur maximum observée à température ordinaire (tableau II-4).

Cette valeur semble très forte en solution concentrée de chlorure de lithium : 354 M.E.G .

Contrairement à ce qui se passe à température ordinaire, l'adsorption de sel est accompagnée de l'échange d'ions maximum propre à chaque cation.

TABLEAU II-3

*	Ions monovalents en M.E.G					
	Cl^-	Li^+	Na^+	K^+	$(M^+ - Cl^-)$	$[Na^+ + K^+ + (M^+ - Cl^-)]$
1			5	99		185 (C.E.C. comprise)
2	69	210	6	75	$(Li^+ - Cl^-)$ 141	222
3	780	1027	8	99	247	354
4	29		166	75	$(Na^+ - Cl^-)$ 137	212
5	44		9	204	$(K^+ - Cl^-)$ 160	169

. Interstratifié initial
. Interstratifié traité par LiCl à 1 mole/100 ml d'eau à 250°C
. Interstratifié traité par LiCl à 2,5 moles/100 ml d'eau à 250°C
. Interstratifié traité par NaCl à 0,67 mole/100 ml d'eau à 250°C
. Interstratifié traité par KCl à 0,67 mole/100 ml d'eau à 250°C

TABLEAU II-4

	250°C	20°C
LiCl	222 M.E.G	211 M.E.G
NaCl	212 "	220 "
KCl	169 "	172 "

(II) INTERSTRATIFIE-INITIALEMENT-Li

La préparation de l'interstratifié-Li a été décrite dans le chapitre I.

Rappelons ses caractéristiques :

- H_2O^+ (perte à 1000°C) : 11,9%
- teneur en ions lithium : 124 M.E.G
- " " " sodium : 3 "
- " " " potassium : 83 "

Les résultats expérimentaux sont représentés sur la figure II-22.

Les courbes sont du même type que celles obtenues à partir de l'interstratifié-Mg. L'adsorption de LiCl donne lieu aux mêmes observations quant à l'aspect des paillettes. Quelques remarques s'imposent toutefois.

Dans tout le domaine de concentration des solutions, l'adsorption suit l'ordre :

$$LiCl < KCl < NaCl$$

Il y a donc inversion NaCl-KCl par rapport à l'interstratifié-Mg.

En comparant ces résultats à ceux obtenus à partir de l'interstratifié-Mg, on constate que si l'adsorption d'ions chlorure a lieu également en solution diluée pour le chlorure de sodium, elle ne commence par contre qu'en solution concentrée pour les chlorures de lithium et de potassium, soit :

1,5 mole/100 ml d'eau pour LiCl
0,75 " " " " KCl.

La période d'induction est donc beaucoup plus grande que pour l'interstratifié-Mg.

La teneur maximum en ions chlorure est de :

17 M.E.G pour $0,5 < \left[NaCl\right] < 0,88$ mole/100 ml d'eau

7 M.E.G pour $[KCl]$ = 1 mole/100 ml d'eau

Le point anguleux correspond à une teneur de 32 M.E.G d'ions chlorure ($[LiCl]$ = 2,17 moles/100 ml d'eau).

Les bilans des teneurs en ions monovalents de l'interstratifié (tableau II-5) sont, comme précédemment, établis pour les points les plus intéressants.

TABLEAU II-5

*	Ions monovalents en M.E.G					
	Cl^-	Li^+	Na^+	K^+	$(M^+ - Cl^-)$	$[Na^+ + K^+ + (M^+ - Cl^-)]$
1		124	3	83	$(Li^+ - Cl^-)$ 124	210
2	32	156	8	109	124	241
3	112	254	7	113	142	262
4	17	8	156	84	$(Na^+ - Cl^-)$ 139	231
5	7	29	8	184	$(K^+ - Cl^-)$ 177	214

1. Interstratifié-Li initial
2. Interstratifié-Li traité par LiCl à 2,17 moles/100 ml d'eau à 250°C
3. Interstratifié-Li traité par LiCl à 2,67 moles/100 ml d'eau à 250°C
4. Interstratifié-Li traité par NaCl à 0,67 mole/100 ml d'eau à 250°C
5. Interstratifié-Li traité par KCl à 1 mole/100 ml d'eau à 250°C.

La somme des ions monovalents de compensation $\left[Na^+ + K^+ + (M^+ - Cl^-)\right]$ est, de façon générale, légèrement supérieure à celle obtenue à 250°C et à 20°C dans le cas de l'interstratifié-Mg (tableau II-6).

TABLEAU II-6

	Interstratifié-Li 250°C	Interstratifié-Mg 250°C	Interstratifié-Mg 20°C
LiCl	241 M.E.G	222 M.E.G	211 M.E.G
NaCl	231 "	212 "	220 "
KCl	214 "	169 "	172 "

L'adsorption de NaCl est accompagnée d'un échange d'ions $Li \leftrightarrow Na^+$ pratiquement total.

L'adsorption de KCl est accompagnée d'un échange d'ions $Li^+ \leftrightarrow K^+$ partiel. Il est curieux de constater que la teneur en ions potassium de l'interstratifié-initialement-Li, après traitement par la solution de chlorure de potassium, est voisine de celle de l'interstratifié-K. Cette quantité ne correspond toutefois pas à la charge négative totale à compenser.

III) INTERPRETATION DES RESULTATS

Quand l'interstratifié-Mg ou -Li est mis au contact d'une solution saline à 250°C, il y a échange d'ions et adsorption de sel. Mais, contrairement à ce qui se passe à 20°C en solution concentrée, l'échange d'ions des feuillets vermiculite est total.

Les ions potassium des feuillets mica ne sont pas mieux déplacés à 250°C qu'à 20°C : l'échange est au maximum de 24% pour l'interstratifié-Mg traité par une solution de chlorure de lithium ou de sodium.

La quantité de sel adsorbée à 250°C est plus faible dans le cas de solutions de chlorure de sodium et de potassium, plus forte dans le cas de solutions de chlorure de lithium qu'à 20°C.

L'adsorption de sel par l'interstratifié-Li est plus difficile et plus faible que par l'interstratifié-Mg, surtout dans le cas des chlorures de lithium et de potassium. Nous avons déjà constaté ce fait à température ordinaire pour les interstratifié-Mg et -K, et l'avons expliqué par l'épaisseur différente de l'espace interfoliaire. Il est probable que cette explication soit encore valable ici.

Rappelons l'existence des points anguleux dans le cas du chlorure de lithium. On peut facilement imaginer leur cause. Au fur et à mesure que la concentration en chlorure de lithium de la solution augmente, il y a adsorption de sel dans l'espace interfoliaire jusqu'à une certaine forme de saturation correspondant au point anguleux. Au-delà, LiCl, en pénétrant, provoque un écartement des feuillets, ce qui entraîne une forte adsorption de sel et l'épaississement macroscopique observé.

Il faut remarquer que la teneur en sel de l'interstratifié au point anguleux correspond à celle des paliers observés pour l'interstratifié-Mg à 20°C dans le cas des chlorures de lithium et de potassium (tableau II-7).

TABLEAU II-7

250°C	20°C
Interstratifié-Mg + LiCl : 69 M.E.G	Interstratifié-Mg + KCl : 72 M.E.G
Interstratifié-Li + LiCl : 32 M.E.G	Interstratifié-Mg + LiCl : 34 M.E.G

Ces résultats ont été partiellement publiés (R. Le Dred et R. Wey 1964 1) et 2)).

III) PROPRIETES DES INTERSTRATIFIES SALINS OBTENUS

A) EXAMEN PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Nous étudions uniquement les minéraux correspondant à quelques points particuliers des courbes d'adsorption de sel.

Cette étude est effectuée à l'aide d'une chambre plane (rayonnement Cu Kα; distance échantillon-film : 90,6 mm) en utilisant des capillaires en verre de Lindemann. Les minéraux salins obtenus étant très hygroscopiques, il convient de prendre certaines précautions. Les minéraux séchés à 40°C sont broyés au broyeur à ailettes (moulin à café) et conservés au dessicateur en atmosphère sèche (actigel). Les tubes de Lindemann sont remplis en boîte à gants.

Pour certains points importants, un deuxième spectre est enregistré après séchage du minéral à 110°C durant une nuit.

Pour certains minéraux, un troisième spectre est enregistré à la chambre Philips (rayonnement Cu Kα; circonférence de la chambre : 360 mm).

Dans le cas des spectres obtenus à partir de la chambre plane, nous n'indiquerons que les distances réticulaires égales ou supérieures à 10 Å.

De façon générale, nous constatons qu'il apparaît deux raies correspondant à des périodicités supérieures à 10 Å pour l'interstratifié traité par des solutions de sel de lithium, de sodium et de calcium. Il n'en apparaît qu'une dans le cas des sels de potassium et d'ammonium.

1) Lorsque la périodicité (d) (suivant la normale aux feuillets) des séquences purement vermiculitiques est supérieure à 12 Å, il apparaît deux raies.

La première, correspondant à d≥ 12 Å, est due aux feuillets vermiculite.

La deuxième, correspondant environ à la valeur $\frac{10 + d}{2}$, est due à l'interstratifié mica-vermiculite.

2) Lorsque cette périodicité est inférieure à 12 Å, il apparaît une raie unique vers 11 Å. En effet, les réflexions sur les feuillets mica et vermiculite sont trop rapprochées pour être séparées et on n'observe qu'une réflexion résultante. Dans ce cas, la périodicité des feuillets vermiculite est inférieure à 12 Å; mais on ne peut préciser sa valeur.

Nous allons examiner le cas de l'adsorption à 20°C puis à 250°C des différents sels.

Les périodicités des interstratifié-Mg,-Li,-Na,-K sont consignées dans le tableau II-8 et peuvent être comparées à celles d'une vraie vermiculite (tableau II-8').

TABLEAU II-8

Interstratifié	d(Å) (I)	
	séché à l'air	séché à 110°C
Interstratifié-Mg	14,4 (F) 12,7 (F)	14,2 (f) 12,4 (F)
Interstratifié-Li	12,2 (F) 11,2 (F)	12,2 (f) 11,2 (F)
Interstratifié-Na	12,1 (F) 11,4 (F)	11,8 (f) 10,1 (F)
Interstratifié-K	11,3 (F)	11,2 (F)

TABLEAU II-8'

Périodicité suivant la normale aux feuillets de vermiculite en poudre, obtenue à partir de vermiculite macroscopique saturée par divers cations (I. Barshad 1948, 1950).

Cation interfoliaire		Li^+	Na^+	K^+	NH_4^+	Mg^{++}	Ca^{++}
Vermiculite	séchée à l'air	12,6	12,6	10,4	11,2	14,3	15,1
	dans l'eau	15,1	14,8	10,6	11,2	14,5	15,4

I) INTERSTRATIFIE-INITIALEMENT-Mg APRES TRAITEMENT PAR DES SOLUTIONS SALINES A 20°C -

a) Interstratifié-LiCl, -LiBr, -LiI

-LiCl

TABLEAU II-9

Dans ce tableau ainsi que dans les suivants :
- la colonne (1) indique la concentration de la solution de contact (en moles/l),
- la colonne (2) rappelle les teneurs en ions monovalents (et en Ca^{++} dans le cas de $CaCl_2$) des complexes salins obtenus (en M.E.G),
- la colonne (3) indique les équidistances supérieures à 10 Å ainsi que l'intensité des réflexions correspondantes.

1	2			3
LiCl	Cl^-	Li^+-Cl^-	$(Na^+ + K^+) + (Li^+ - Cl^-)$	d(Å) (I)
3,75	3	96	196	12,4(F) 11,2(F)
8,75	41	29	119	15,6(F) 14,2(F) 12,2(fm)
11,25	34	24	108	15,6(F) 14,0(F) 12,2(fm)
13,66	34	17	107	15,6(F) 14,0(F) 12,5(fm)
				après séchage à 110°C : 14,0(f) 11,5(F)

Pour le premier échantillon, il y a échange d'ions sans adsorption de sel. La raie à 14,4 Å des feuillets vermiculite-Mg passe à 12,4 Å : équidistance des feuillets vermiculite-Li. La raie à 11,2 Å provient de l'interstratifié : feuillets mica feuillets vermiculite-Li.

Pour les trois échantillons suivants, l'échange d'ions est très faible et il y a adsorption de sel. En plus de la raie à 14,4 Å, il en apparaît une à 15,6 Å qui disparaît par chauffage à 110°C. Cette équidistance est probablement due à une hydratation postérieure à l'adsorption de sel: elle n'est donc pas caractéristique. La raie à 12,2 Å provient de l'interstratifié.

On a,bien entendu, comparé le spectre entier de ces composés à celui du minéral initial. Il n'y a pas de différences notables et on ne détecte pas la présence de LiCl cristallisé.

-LiBr et LiI

Les résultats sont identiques aux précédents et les mêmes remarques sont valables.

b) Interstratifié-NaCl

TABLEAU II-10

1	2			3
NaCl	Cl^-	Na^+-Cl^-	K^++(Na^+-Cl^-)	d(Å) (I)
0,63	0	125	217	12,1(F) 11,4(F)
3,13	53	131	208	15,7(F) 14,8(F) après séchage à 110°C 11,4(F)
5,12	182	92	167	15,8(F) 14,8(F) après séchage à 110°C 11,8(F)

Pour le premier échantillon, l'échange d'ions est maximum t il n'y a pas adsorption de sel : la raie à 14,4 Å des feuillets ermiculite-Mg passe à 12,1 Å, équidistance des feuillets vermiculite-a.

Dès qu'il y a adsorption de sel, ce qui est le cas pour ous les autres échantillons, l'échange d'ions devient incomplet et a raie à 14,4 Å des feuillets vermiculite passe à 14,8 Å. Il appa-aît même une deuxième raie à 15,7 Å. Après chauffage à 110°C, il ne este plus qu'une raie à 11,8 Å : l'équidistance des feuillets vermi-ulite est alors inférieure à 12 Å.

Comme dans le cas de LiCl, la raie à 15,7 Å est probablement ue à une hydratation postérieure à l'adsorption de sel : elle n'est onc pas plus caractéristique que précédemment.

L'équidistance de 14,8 Å passant à moins de 12 Å par chauf-age à 110°C est caractéristique d'une vermiculite-Na. En effet, elle-ci peut prendre deux états d'hydratation correspondant à des

périodicités voisines de 14 Å (2 couches d'eau) et de 12 Å (1 couche d'eau).

Le tableau II-11 permet de comparer les spectres complets des deux derniers échantillons du tableau II-10 à celui du minéral initial et du chlorure de sodium.

Il n'y a pas de différences entre ces minéraux en dehors du fait que le dernier contient du chlorure de sodium cristallisé.

Les résultats obtenus par diffraction des rayons X ne rendent pas compte de l'épaisseur macroscopique du minéral, après traitement par les solutions salines concentrées.

On peut supposer

- que l'écartement des feuillets n'est pas périodique,
- que l'écartement de certains feuillets est trop important pour pouvoir être mesuré par diffraction des rayons X.

c) Interstratifié-KCl, -KBr, -KI

-KCl

TABLEAU II-12

1		2		3
KCl	Cl^-	K^+-Cl^-	Na^++(K^+-Cl^-)	d(Å) (I)
0,63	3	163	172	11,5 (F)
3,75	72	137	145	11,1 (F)
				après séchage à 110°C 11,3 (F)

Quel que soit le traitement, le diagramme de rayons X est toujours le même. Il apparaît une raie à 11,1-11,5 Å qui ne bouge pratiquement pas par chauffage à 110°C. La périodicité des feuillets

TABLEAU II-11

Interstratifié -Mg		Interstratifié-initialement-Mg après traitement à 20°C par des solutions de NaCl				NaCl (A.S.T.M. 5-0628)	
		1)3,13 moles/l		2)5,42 moles/l			
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I/Io
14,2	F	14,2	F	14,6	F		
12,6	FF	12,6	F	12,6	F		
				7,36	f		
4,92	f	4,92	f	4,92	m		
4,57	F	4,58	F	4,55	F		
4,49	ff	4,18	f	4,32	f		
				4,04	f		
3,52	F	3,59	f	3,59	m		
3,05	f	3,06	f	3,42	ff		
				3,21	ff	3,258	13
2,88	f	2,93	m	2,93	m		
2,75	f			2,81	m	2,821	100
2,65	FF	2,65	F	2,65	m		
2,58	m	2,56	F	2,56	m		
2,50	fff			2,49	f		
2,41	FF	2,41	F	2,41	FF		
2,31	fff						
2,28	fff	2,28	m	2,28	mf		
2,20	fff	2,20	m	2,19	m		
		2,10	m				
2,04	m	2,07		2,09	f		
				1,99	m	1,994	55
		1,95	f	1,93	ff		
1,87	f	1,87	f	1,87	ff		
1,74	m	1,74	mf	1,75	f		
1,68	mF	1,69	F	1,69	F	1,701	2
1,57	f			1,62	m	1,628	15
1,54	FF	1,54	FF	1,54	FF		
1,52	ff			1,51	f		
1,44	ff	1,46	ff	1,47	f		
1,37	fff			1,41	f	1,410	6
1,35	m	1,36	F	1,36	mF		
1,33	m	1,33	m	1,33	m		
1,30	m	1,30	mf	1,30	m	1,294	1
1,27	m	1,27	mf	1,28	mf		

vermiculite est égale ou inférieure à 12 Å.

Pour tous les échantillons, même ceux qui contiennent le plus de sel, l'interstratifié-K et le complexe salin ont des spectres identiques. On ne détecte pas la présence de chlorure de potassium cristallisé.

-KBr et KI

Les résultats sont identiques aux précédents et les mêmes remarques sont valables.

d) Interstratifié-NH_4Cl

Résultats et conclusions sont identiques au cas précédent.

e) Interstratifié-$CaCl_2$

TABLEAU II-13

1	2			3
$CaCl_2$	Cl^-	$2Ca^{++}-Cl^-$	$(Na^+ + K^+)+(2Ca^{++}-Cl^-)$	d(Å) (I)
1,25	2	105	207	14,7(F) 12,2(F)
5,50	49	75	173	14,7(F) 12,7(F)
				après séchage à 110°C 11,4(F)

La raie à 14,4 Å des feuillets vermiculite passe à 14,7 Å : équidistance des feuillets vermiculite-Ca. Par chauffage à 110°C, cette équidistance passe à 11,4 Å.

II) INTERSTRATIFIE-INITIALEMENT-Mg ou-Li APRES TRAITEMENT PAR DES SOLUTIONS DE CHLORURES ALCALINS à 250°C

a) Interstratifié(-initialement-Mg ou -Li) -LiCl

TABLEAU II-14

1	2			3
LiCl	Cl^-	Li^+-Cl^-	$(Na^+ + K^+) + (Li^+ - Cl^-)$	d(Å) (I)
0,33	7			12,2(F) 11,2(F)
1,00	69	141	222	12,5(F) 11,3(F) après séchage à 110°C 11,4(F)
2,50	780	247	354	12,2(F) 11,2(F)

Les spectres sont identiques pour tous les échantillons et nous n'en indiquerons que trois. La raie à 14,4 Å des feuillets vermiculite-Mg passe à 12,2-12,5 Å, équidistance des feuillets vermiculite-Li, alors que le traitement salin effectué à 20°C ne modifie pas sa position. En effet, à 20°C l'échange d'ions est très faible alors qu'il est total à 250°C.

Ces résultats n'expliquent pas l'épaississement macroscopique des interstratifié-Mg et -Li après traitement par des solutions de chlorure de lithium de concentration supérieure à 1,00 et 2,17 moles/100 ml d'eau respectivement.

Nous avons déjà fait cette constatation dans le cas de NaCl à 20°C et les mêmes remarques sont valables.

Le tableau II-15 reproduit les spectres de diffraction des rayons X des trois échantillons dont les caractéristiques figurent dans le tableau II-16.

TABLEAU II-15

1. Interstratifié-initialement-Mg après traitement à 250°C par la solution de LiCl à 1,00 mole/100 ml d'eau.
2. Interstratifié-initialement-Mg après traitement à 250°C par la solution de LiCl à 2,50 moles/100 ml d'eau.
3. Interstratifié-initialement-Li après traitement à 250°C par la solution de LiCl à 2,17 moles/100 ml d'eau.

Interstratifié-Li		1		2		3		LiCl (A.S.T.M. 4-0664)	
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I/Io
12,4	FF	12,5	FF	12,2	F	12,2	F		
11,3	FF	11,3	F	11,0	F	11,0	F		
4,60	F	4,60	F	4,54	m	4,60	F		
3,67	ff								
		3,38	mf	3,37	f				
3,18	m	3,13	mf	3,13	mf	3,18	mf		
3,03	m								
								2,967	100
2,72	fff	2,72	ff	2,71	ff				
2,65	FF	2,64	F	2,63	F	2,65	F		
2,59	f	2,56	f	2,57	ff	2,60	f	2,570	86
2,51	f	2,49	f	2,52	ff	2,51	f		
2,40	mF	2,39	mF	2,38	F	2,40	m		
2,30	m	2,30	m	2,30	f	2,31	f		
2,28	ff	2,26	f	2,26	ff	2,25	ff		
2,17	m	2,17	m	2,16	m	2,17	m		
2,09	ff	2,10	ff	2,09	ff	2,05	f		
2,03	m	2,02	m	2,01	m	2,02	m		
1,94	f	1,94	mf	1,92	mf	1,92	f		
								1,817	58
1,74	m	1,75	m	1,75	f	1,75	f		
1,70	m	1,70	m	1,69	f	1,70	f		
		1,56	ff						
1,54	FF	1,54	F	1,53	F	1,54	F	1,550	29
1,53	ff					1,53	ff		
		1,39	f					1,484	16
1,37	fm	1,36	f	1,37	f	1,37	f		
1,33	m	1,33	mF	1,32	m	1,33	m		
1,30	f	1,30	ff	1,29	f	1,30	f	1,285	4
1,28	mf	1,28	m	1,27	m	1,28	f		

TABLEAU II-16

Interstratifié -initialement	Concentration de la solution de contact en moles /100 ml d'eau	Cl^-	Li^+-Cl^-	$[(Na^+ + K^+) + (Li^+ - Cl^-)]$
		en M.E.G		
-Mg 1	1,00	69	141	222
-Mg 2	2,50	780	247	354
-Li 3	2,17	32	124	241

Sur le même tableau figurent les spectres de l'interstratifié-Li et du chlorure de lithium.

Ces trois minéraux ne présentent pas de différences notables par rapport à l'interstratifié-Li. On ne détecte pas la présence de chlorure de lithium.

b) Interstratifié (-initialement-Mg ou -Li) -NaCl

TABLEAU II-17

1	2			3
	Cl^-	Na^+-Cl^-	$Na^+ + K^+$-Cl^-	d(Å) (I)
1	29	137	212	14,8(F) 13,1(m) après séchage à 110°C : 11,8(F)
2	17	139	231	11,9(F) après séchage à 110°C : 11,8(F)

1. Interstratifié-initialement-Mg après traitement à 250°C par la

solution de NaCl à 0,67 mole/100 ml d'eau.

2. Interstratifié-initialement-Li ayant subi le même traitement.

L'échange d'ions est total. La raie à 14,4 Å des feuillets vermiculite-Mg passe à 14,8 Å (feuillets vermiculite-Na à deux couches d'eau) pour l'interstratifié-initialement-Mg. Elle passe à 11,9 Å (feuillets vermiculite-Na à une couche d'eau) pour l'interstratifié-initialement-Li. Un chauffage à 110°C fait disparaître ces deux raies. L'équidistance des feuillets vermiculite est alors inférieure à 12 Å.

c) Interstratifié(-initialement-Mg ou -Li) -KCl

TABLEAU II-18

1	2			3
	Cl^-	K^+-Cl^-	Na^++K^+-Cl^-	d(Å) (I)
1	44	160	169	10,5(F) après séchage à 110°C : 10,7(F)
2	7	177	214	10,5(F) après séchage à 110°C : 10,1(F)

1. Interstratifié-initialement-Mg après traitement à 250°C par la solution de KCl à 0,67 mole/100 ml d'eau.
2. Interstratifié-initialement-Li après traitement à 250°C par la solution de KCl à 1,00 mole/100 ml d'eau.

L'échange d'ions n'est pas total. La raie à 14,4 Å des feuillets vermiculite-Mg passe à 10,5 Å.

III) CONCLUSION

La périodicité des feuillets vermiculite suivant leur normale, après traitement par des solutions salines concentrées, dépend de la nature du cation interfoliaire et correspond aux données de la littérature. Elle ne dépend pas de la nature de l'anion.

Nous avons vu que cette périodicité est de 12,2-12,5 Å dans le cas du chlorure de lithium à 250°C et inférieure à 12 Å dans le cas des halogénures de potassium à 20°C et 250°C.

Elle est naturellement imposée par le diamètre de la particule la plus volumineuse : l'ion halogénure. Nous pouvons essayer de la calculer.

Admettons que les ions halogénure soient tangents aux plans des nappes d'oxygènesdes feuillets (figure II-23, modèle 1).

La périodicité est égale à la somme de l'épaisseur d'un feuillet T.O.T et du diamètre de l'anion (tableau II-19). Nous avons pris comme épaisseur du feuillet T.O.T.la périodicité du talc, soit 9,32 Å (J.W. Gruner 1934, Stemple et Brindley 1960).

TABLEAU II-19

Anion	Cl^-	Br^-	I^-
Diamètre de l'anion (L. Pauling 1960) (en Å)	3,62	3,90	4,32
Périodicité (en Å)	12,94	13,22	13,64

Les valeurs calculées sont supérieures aux valeurs mesurées. Les ions halogénure doivent donc disposer de cavités pour se loger. En admettant que les nappes d'oxygènes des feuillets ne présentent pas d'anomalies, les seules cavités existantes sont leurs cavités hexa-

gonales. Le diamètre d'une telle cavité est égal à celui d'un ion oxygène soit 2,80 Å (L. Pauling 1960).

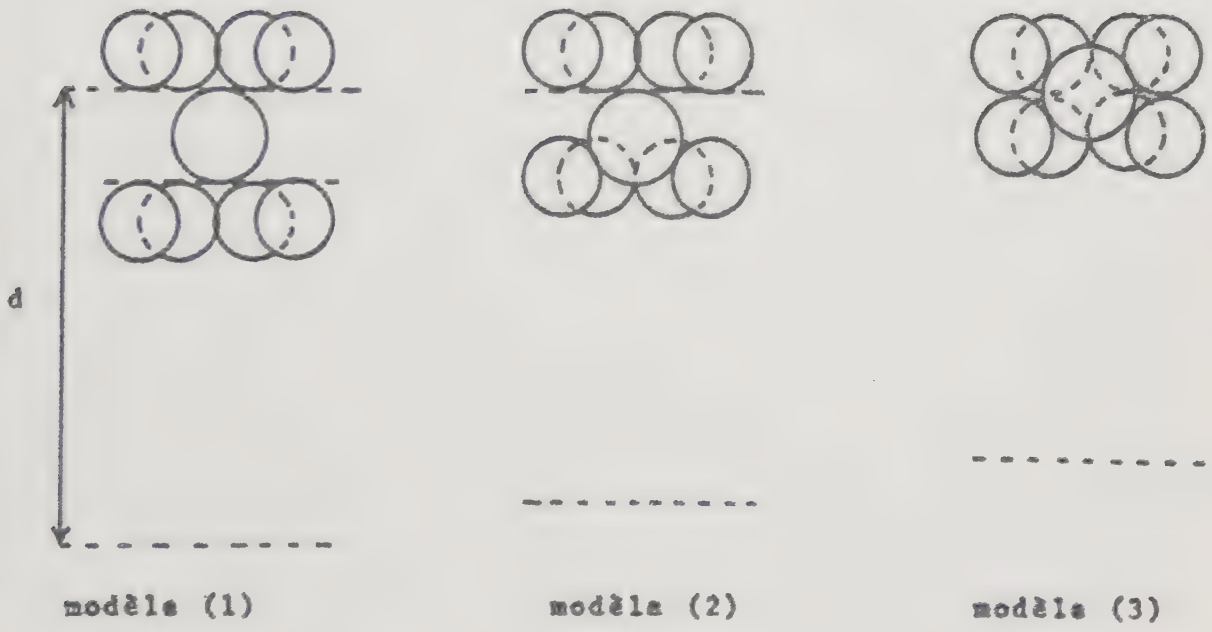


Figure II-23 : Epaisseur de l'espace interfoliaire des feuillets vermiculite suivant la position de l'anion.

Admettons que les ions halogénure se disposent suivant les modèles 2 et 3. Un simple calcul de géométrie donne les valeurs figurant dans le tableau II-20.

TABLEAU II-20

Anion	Cl^-	Br^-	I^-
Diamètre de l'anion (en Å)	3,62	3,90	4,32
Périodicité selon le modèle 2 (en Å)	11,30	11,71	12,28
Périodicité selon le modèle 3 (en Å)	9,66	10,20	10,92

Nous constatons que l'équidistance obtenue à partir des modèles 2 et 3 est compatible avec les résultats obtenus.

B) COMPORTEMENT DANS L'EAU

Les complexes " interstratifié-sel " sont préparés d'après le mode opératoire précédemment décrit en utilisant les solutions salines suivantes :

LiCl : 13,7 moles/l
NaCl : 5,4 "
KCl : 4,0 "

Le temps de contact est de 95 jours.

Les caractéristiques des interstratifié-LiCl et -NaCl (tableau II-21) correspondent à celles des minéraux décrits au début de ce chapitre. Quant à l'interstratifié-KCl, il est un peu moins riche en sel. L'adsorption de sel est donc un phénomène reproductible.

8 g de complexe interstratifié-sel sont traités par 150 ml d'eau à 80°C dans un flacon en plastique. L'eau est changée chaque jour pendant les 12 premiers jours, puis chaque semaine.

Au contact de l'eau, les paillettes gonflent macroscopiquement et libèrent des ions.

Le gonflement, représenté sur la figure II-24, est mesuré par le rapport du volume occupé par 2 g d'interstratifié-sel placés dans un verre gradué de 50 ml rempli d'eau à 80°C, au volume de l'interstratifié sec.

Il a lieu dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets.

Le gonflement des interstratifié-LiCl et -NaCl est très rapide et atteint une valeur voisine du maximum au bout de 24 heures. Il est maximum après cinq à sept jours, puis diminue lentement.

L'interstratifié-KCl gonfle lentement en fonction du temps.

Certains auteurs ont déjà observé un gonflement macroscopique de vermiculite-Li (K. Norrish et J.A. Rausell-Colom 1963, G.F. Walker et A. Milne 1950, G.F. Walker 1960).

La photographie ci-dessous représente une paillette de vermiculite-LiCl gonflée à côté d'une paillette non traitée.

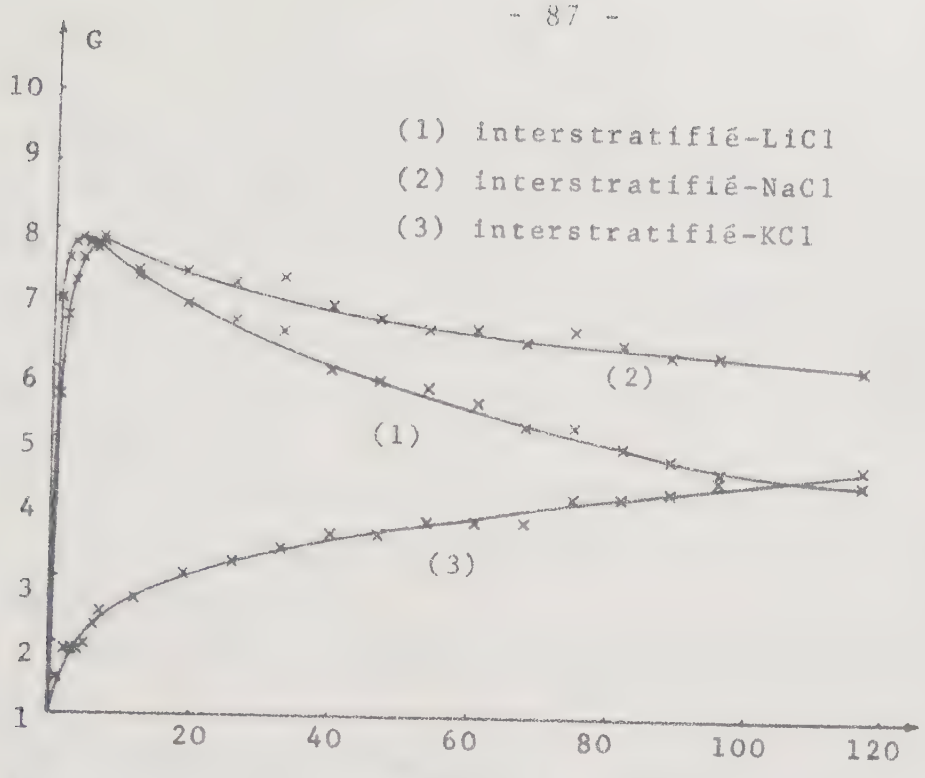


Figure II-24 : Gonflement ($G = \frac{\text{volume du minéral hydraté}}{\text{volume initial du minéral}}$) des complexes interstratifié-sel à 80°C en fonction du temps.

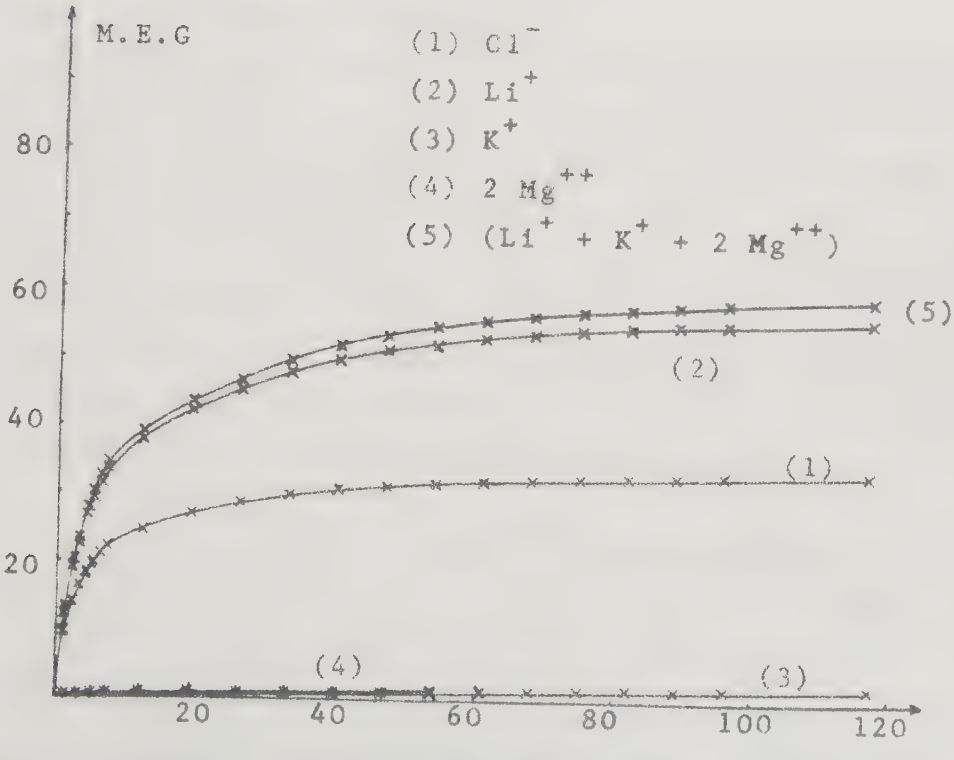


Figure II-25 : Désorption de différents ions de l'interstratifié-LiCl par l'eau à 80°C en fonction du temps : courbes cumulatives.

Le gonflement dépend de la nature du sel interfoliaire. Sa itesse et son intensité sont d'autant plus fortes que le rayon ionique du cation hydraté est plus grand.

Le gonflement est accompagné de la libération de certains ons de l'interstratifié : les figures 25, 26 et 27 représentent les ourbes cumulatives de désorption des ions chlorure, lithium, sodium, otassium et magnésium.

Les bilans (tableau II-21) sont déterminés :

- d'une part par différence entre les teneurs des minéraux vant et après désorption,
- d'autre part à partir des quantités extraites mesurées irectement.

La concordance est bonne.

La désorption des ions chlorure des interstratifié-LiCl et NaCl est pratiquement totale. Elle est plus lente pour l'interstratifié-KCl qui, au bout de 120 jours, contient encore 11 M.E.G d'ions hlorure sur les 56 initialement fixés.

Les interstratifié-LiCl et -NaCl ne libèrent pratiquement as d'ions potassium et magnésium. Dans le cas de l'interstratifié KCl, par contre, non seulement des ions potassium passent en solution, mais également des ions magnésium (environ 1 Mg^{++} pour 2 K^{+}).

Le pH des solutions d'extraction est compris entre 7 et 8.

Nous constatons que le minéral libère plus de cations monoalents que d'anions. En tenant compte des ions magnésium libérés figures II-25, 26 et 27), on obtient l'excès de la quantité de ations désorbée sur la quantité d'anions, soit :

25 M.E.G pour l'interstratifié-LiCl
37 " " " -NaCl
14 " " " -KCl

Si l'adsorption de sel est une réaction réversible, il est ifficile d'expliquer la différence entre les quantités de cations t d'anions désorbées. Deux hypothèses sont possibles :

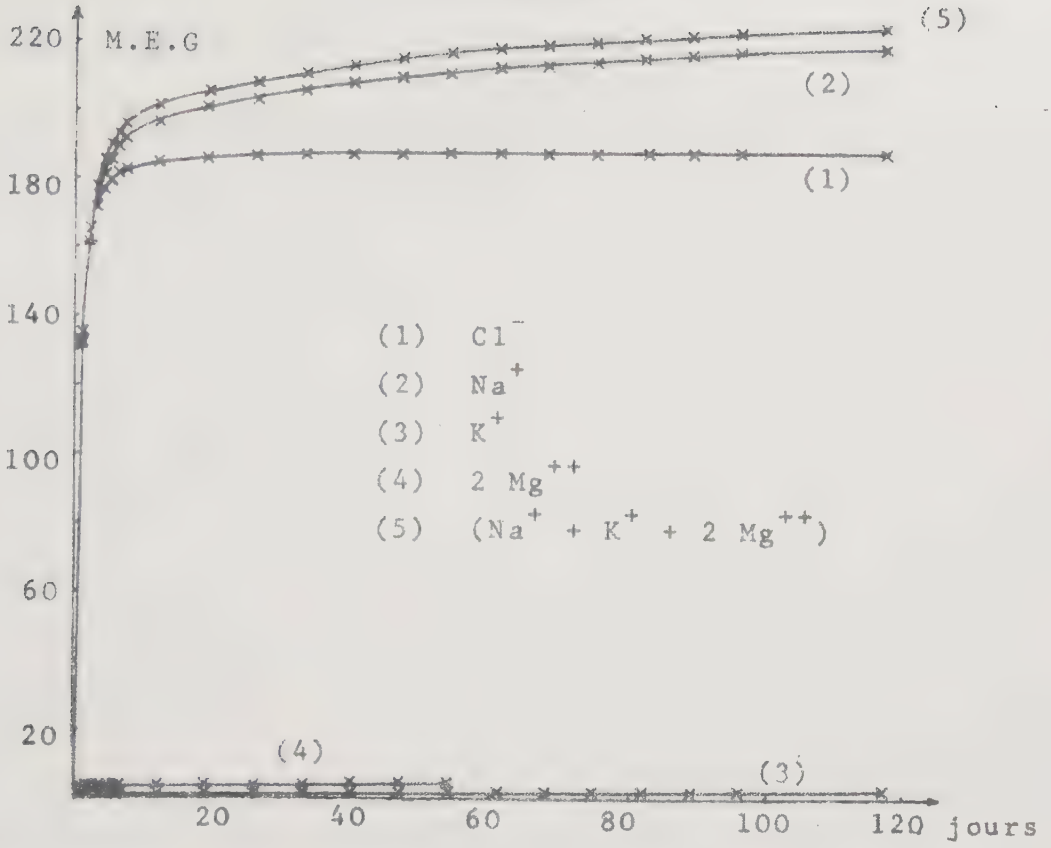


Figure II-26 : Désorption de différents ions de l'interstratifié-NaCl par l'eau à 80°C en fonction du temps : courbes cumulatives.

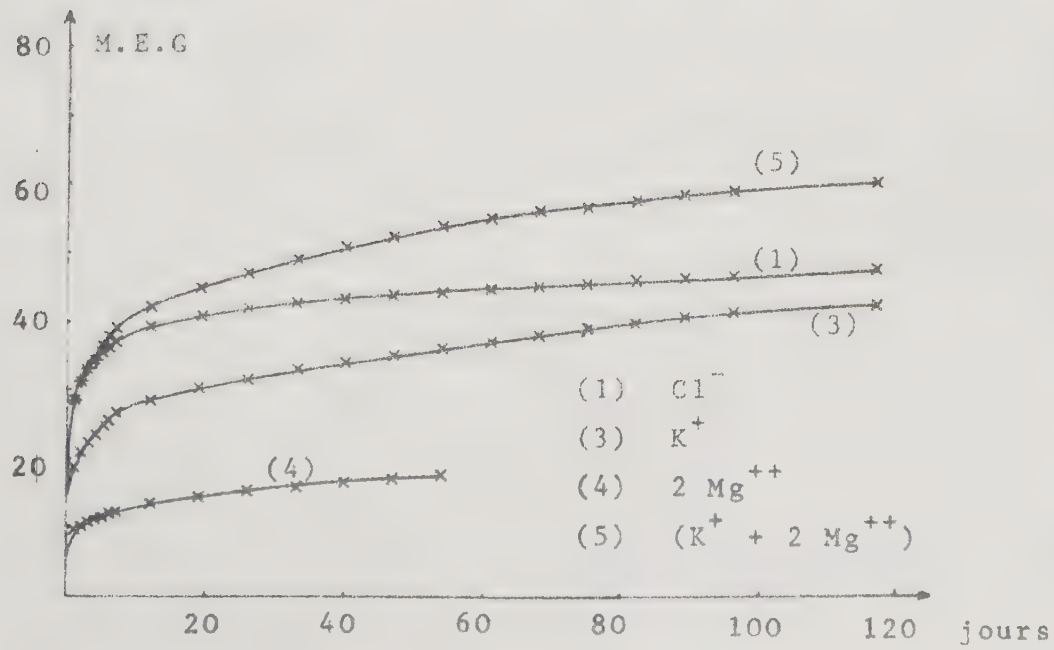


Figure II-27 : Désorption de différents ions de l'interstratifié-KCl par l'eau à 80°C en fonction du temps : courbes cumulatives.

TABLEAU II-21

	Teneur en ions monovalents de l'interstratifié en M.E.G						
nterstratifié-LiCl	Cl^-	Li^+	Na^+	K^+	Li^+ $-Cl^-$	$(Na^+ + K^+) + (Li^+ - Cl^-)$	$(Na^+ + K^+) + (Li^+ - Cl^-) + Mg^{++}$ extrait
vant extraction	34	56	3	81	22	106	
près extraction	2	?	3	79	0	82	
uantité extraite obenue par différence	32	54	0	2	22	24	
uantité extraite meurée directement	33	55		2	22	24	25

nterstratifié-NaCl	Cl^-	Na^+	K^+	Na^+ $-Cl^-$	$(K^+) + (Na^+ - Cl^-)$	$(K^+) + (Na^+ - Cl^-) + Mg^{++}$ extrait
vant extraction	188	272	76	84	160	
près extraction	1	56	75	55	130	
uantité extraite obenue par différence	187	216	1	29	30	
uantité extraite meurée directement	188	219	2	31	33	37

nterstratifié-KCl	Cl^-	Na^+	K^+	K^+ $-Cl^-$	$(Na^+) + (K^+ - Cl^-)$	$(Na^+) + (K^+ - Cl^-) + Mg^{++}$ extrait
vant extraction	56	4	193	137	141	
près extraction	11	4	156	145	149	
uantité extraite meurée par différence	45	0	37	-8	-8	
uantité extraite meurée directement	47		43	-4	-4	14

1) il y a échange entre des ions hydrogène de l'eau et des cations interfoliaires, ces ions hydrogène pouvant par la suite migrer dans les couches tétraédriques ou octaédriques,

2) il y a solubilisation du minéral : les ions passés en solution peuvent alors s'échanger avec des ions interfoliaires.

Nous penchons pour la deuxième hypothèse.

Lorsqu'on dessèche les paillettes gonflées, elles retrouvent leur aspect initial, mais sont moins épaisses que les paillettes primitives par suite de leur clivage facile à l'état gonflé. La périodicité des feuillets vermiculite est trouvée inchangée.

CHAPITRE III

TRANSFORMATION DE L'INTERSTRATIFIE EN VERMICULITE

Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il était impossible de transformer totalement l'interstratifié en vermiculite par échange d'ions. En effet, le taux de remplacement des ions potassium ne dépasse pas 24% dans les meilleures conditions. D'après les minéralogistes et géologues, la vermiculitisation d'un mica ferreux serait une dégradation du mica se faisant avec oxydation du fer(II). Notre minéral contient du fer dont 41% sont sous forme de fer(II). Il est logique de le rattacher aux feuillets mica. On peut alors penser qu'une oxydation du fer pourrait entraîner une modification des feuillets mica, par exemple diminuer leur charge négative, et favoriser le remplacement des ions potassium. Nous avons essayé de la réaliser. La solution saline et l'oxydant les plus appropriés sont la solution de chlorure de sodium et l'eau oxygénée.

A) PLAN DE L'ETUDE

Dans un premier temps, nous étudierons la transformation des feuillets mica en feuillets vermiculite:

- modifications subies par le minéral initial,

- influence de divers paramètres.

Ensuite, après avoir fait quelques remarques concernant la densité de charge des feuillets, nous passerons en revue les propriétés de la vermiculite.

Puis, nous tenterons d'établir la formule structurale de la vermiculite-Na.

Enfin, en nous basant sur cette dernière, nous établirons celle de l'interstratifié naturel.

Ces résultats ont été partiellement publiés (R. Wey, R. Le Dred et J. Schoenfelder 1965, 1966).

B) MODE OPERATOIRE ET OBSERVATIONS

5 g de minéral sont traités par 200 ml d'une solution de chlorure de sodium et d'eau oxygénée de concentration variable en chaque constituant. Cette solution est renouvelée tous les 10 jours. Le minéral adsorbe du sel et de l'eau oxygénée. Il gonfle macroscopiquement dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets par suite de la décomposition de l'eau oxygénée interfoliaire. Ce gonflement est d'autant plus important que la concentration en eau oxygénée est plus élevée.

Après un temps donné, le sel adsorbé est extrait par de l'eau à 80°C renouvelée chaque jour. Le gonflement se poursuit par suite de l'hydratation des ions interfoliaires, en particulier pour les paillettes qui avaient été traitées par des solutions faiblement concentrées en eau oxygénée. Lorsque la désorption du sel est achevée, le minéral est traité par une solution molaire de chlorure de sodium durant trois jours à 80°C, avec renouvellement quotidien de la solution, afin d'échanger les ions magnésium interfoliaires encore présents et les ions potassium éventuellement échangeables. Pour les premiers essais effectués en fonction du temps, ce traitement est prolongé jusqu'à ce que l'échange d'ions magnésium-sodium soit total.

Ensuite, le minéral est rincé par de l'eau à 80°C jusqu'à absence d'ions chlorure.

Lors du séchage, les paillettes reprennent leur aspect primitif, mais sont en général moins épaisses qu'à l'origine par suite de leur clivage facile à l'état gonflé.

- [illegible]

[illegible] comment la [illegible]

Puis, [illegible] structur[illegible] de la [illegible].

Enfin, on [illegible] sur [illegible], nous [illegible] l'intérêt [illegible].

Ces résu[illegible] ont [illegible] publiés (T. [illegible], [illegible] 1965, [illegible]).

[illegible]

[illegible]

C) RESULTATS EXPERIMENTAUX

I) ETUDE DES MODIFICATIONS SUBIES PAR LE MINERAL

Nous avons utilisé une solution de chlorure de sodium à 5,4 moles/1 et d'eau oxygénée de concentration variable. La durée du traitement est de 10 jours.

Les résultats sont représentés sur les figures III-1 et 2. Nous constatons :

- une forte augmentation de la capacité d'échange de cations (courbe 1) : elle passe de 81 à 186 M.E.G,
- une diminution de la teneur en ions potassium (courbe 2),

Il faut remarquer que la somme de la capacité d'échange de cations et de la teneur en ions potassium (courbe 3) augmente légèrement puis se stabilise aux environs de 191-195 M.E.G.

- une oxydation du fer(II), comme le montre la figure III-2 qui représente la variation du rapport $\frac{\text{fer(II)}}{\text{fer total}}$ du minéral en fonction de la concentration en eau oxygénée de la solution saline oxydante.

L'oxydation du fer(II) et la libération des ions potassium sont presque totales pour des solutions de concentration élevée en eau oxygénée, après 10 jours de traitement. Il s'est donc produit une transformation interne profonde du minéral.

L'oxydation du fer(II) n'entraîne pas la diminution attendue de la charge négative des feuillets, puisque la somme de la capacité d'échange de cations et de la teneur en ions potassium ne diminue pas. Pour compenser les charges positives créées par suite de l'oxydation du fer(II), il faudrait admettre que celle-ci soit accompagnée de la perte de protons d'ions hydroxyde structuraux, comme leproposent W.F.Bradley et J.M. Serratosa (1960).

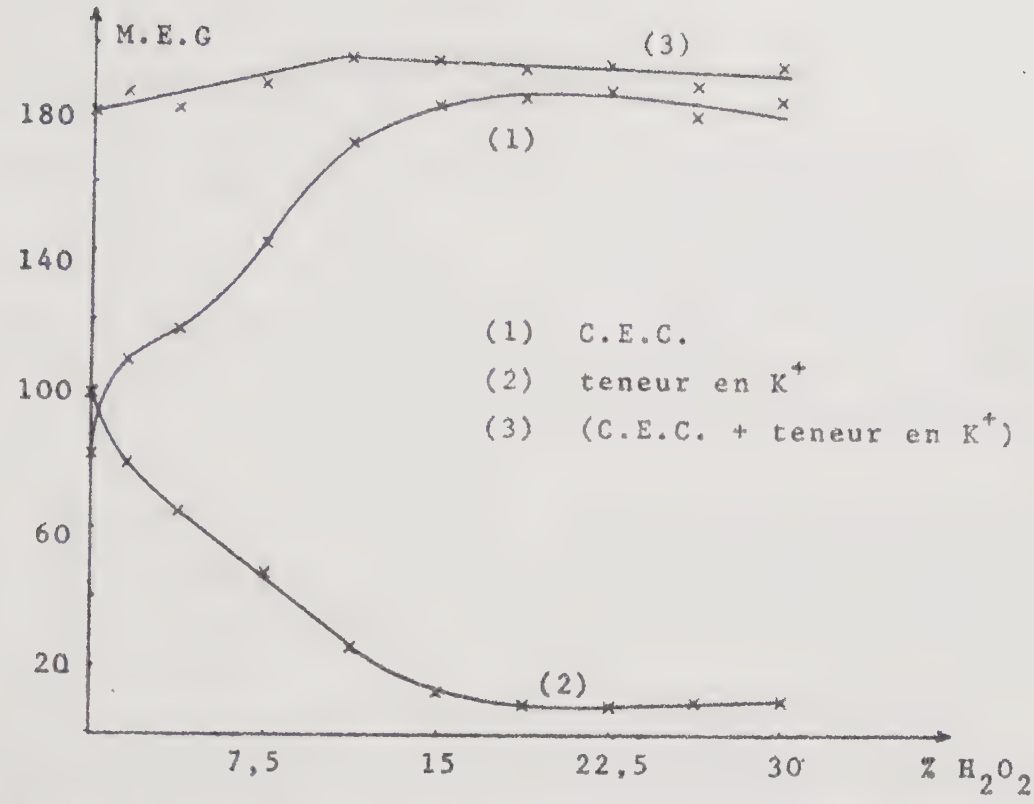


Figure III-1 : Interstratifié traité 10 jours par une solution de NaCl (5,4 moles/l) et de H_2O_2 de concentration variable.

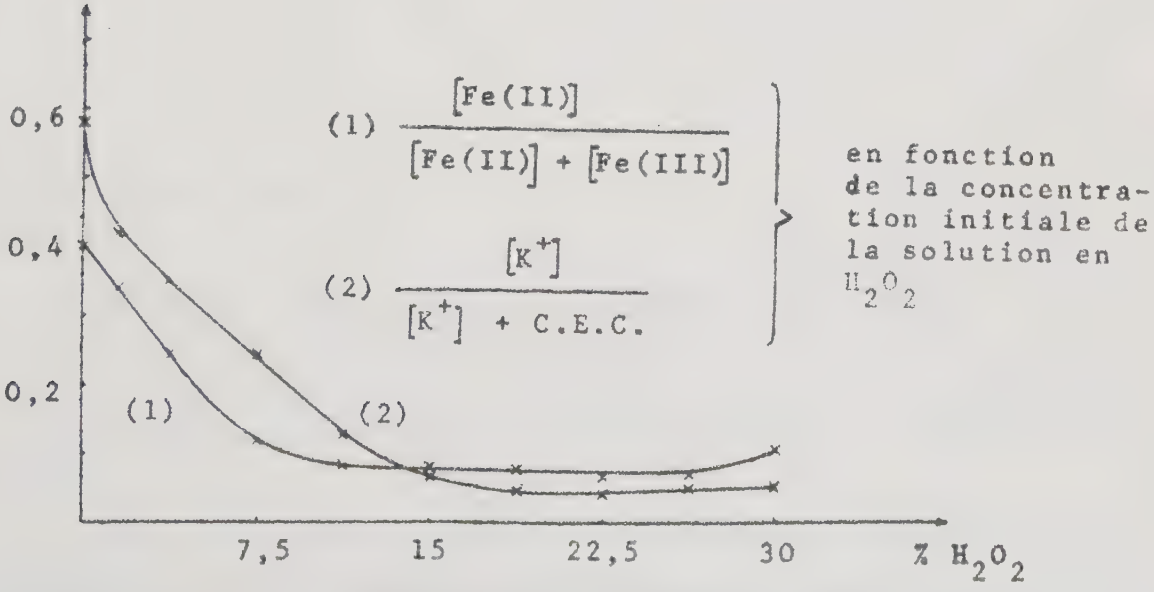


Figure III-2 : Interstratifié traité 10 jours par une solution de NaCl (5,4 moles/l) et de H_2O_2 de concentration variable.

II) INFLUENCE DES DIFFERENTS PARAMETRES

a) Concentration de la solution en NaCl (figure III-3)

La capacité d'échange de cations, initialement de 81 M.E.G , passe par un maximum prononcé pour une concentration en chlorure de sodium voisine de 2,5 moles/1. Nous avions constaté (chapitre II) qu'à partir de cette concentration il y avait diminution de l'échange d'ions et adsorption de sel.

La capacité d'échange de cations passe au bout de 32 j. de:

131 à 165 M.E.G pour la solution à 0,75% de H_2O_2

150 à 197 " " " " à 3 et 9% de H_2O_2.

b) Concentration de la solution en H_2O_2 (figure III-4)

La réaction est optimale pour une concentration en eau oxygénée de la solution voisine de 3%.

La capacité d'échange de cations passe au bout de 32 j. de:

165 à 195 M.E.G pour la solution à 2,5 moles de NaCl/1

148 à 200 " " " " à 5,0 " " NaCl/1.

c) Durée du traitement

Nous avons enfin étudié l'influence du temps sur l'augmentation de la capacité d'échange de cations (figure III-5). A concentration constante en chlorure de sodium (5 moles/1), l'augmentation est d'autant plus rapide que la concentration en eau oxygénée est plus élevée.

Ainsi, avec des solutions de chlorure de sodium à 3 et 9% d'eau oxygénée, il faut respectivement 40 et 12 jours pour atteindre le palier, alors qu'avec la solution à 0,75%, 100 jours ne suffisent pas.

Dans tous les cas, le gonflement macroscopique observé se traduit par des courbes d'allure voisine de celles représentant

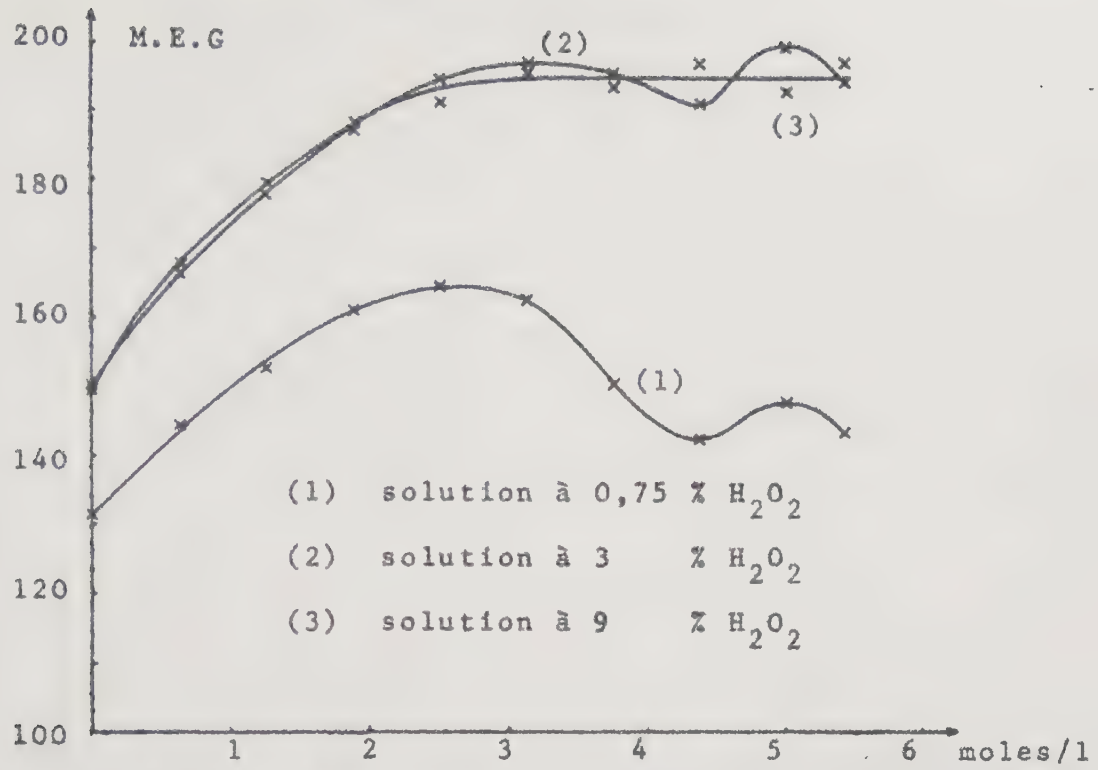


Figure III-3 : Variation de la C.E.C. en fonction de la concentration en NaCl de la solution saline oxydante après un traitement de 32 jours .

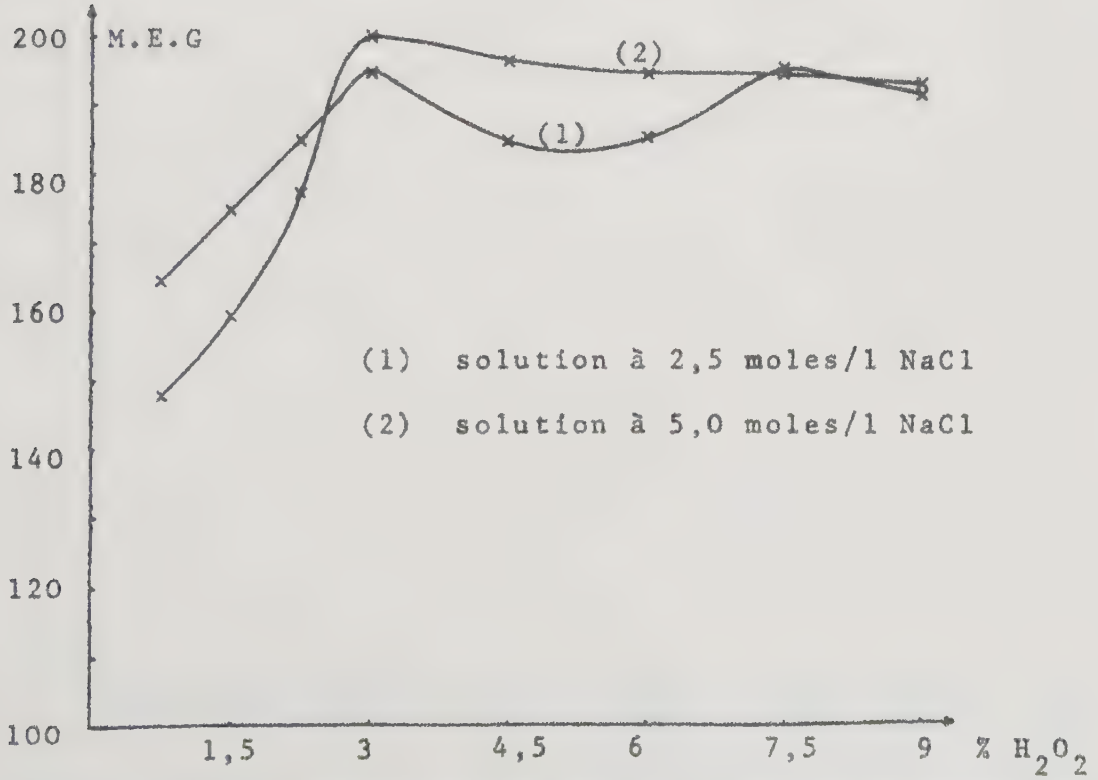


Figure III-4 : Variation de la C.E.C. en fonction de la concentration en H_2O_2 de la solution saline oxydante après un traitement de 32 jours .

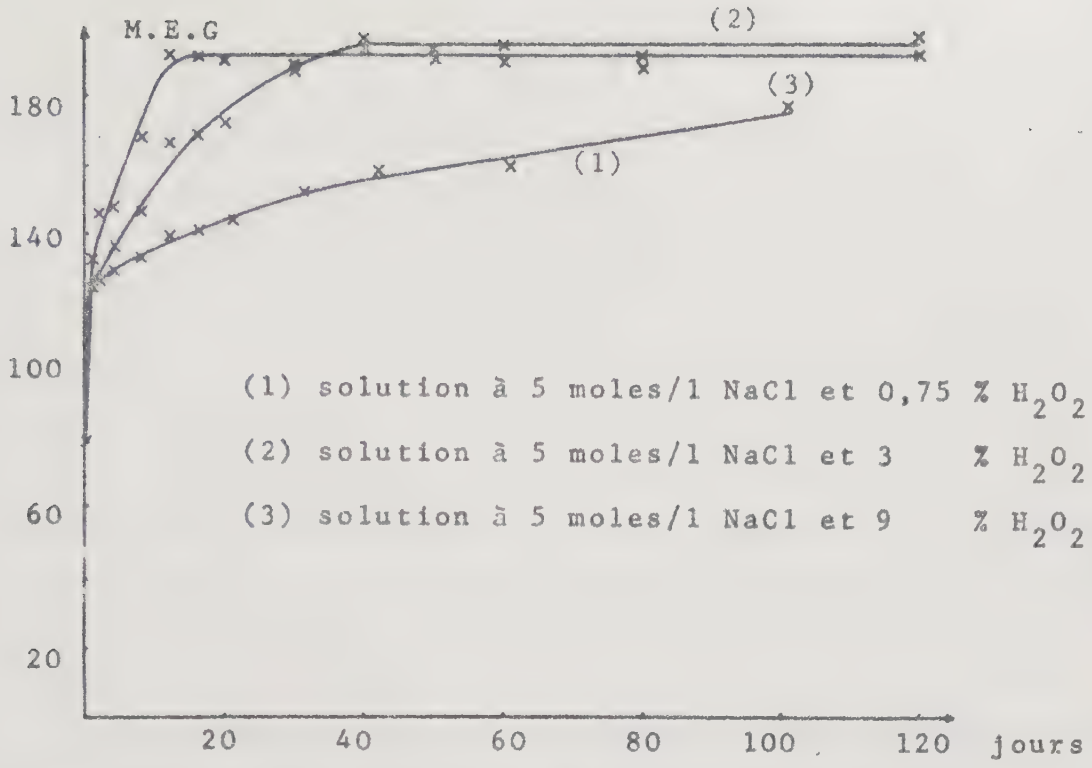


Figure III-5 : Variation de la C.E.C. de l'interstratifié en fonction de la durée du traitement par la solution saline oxydante.

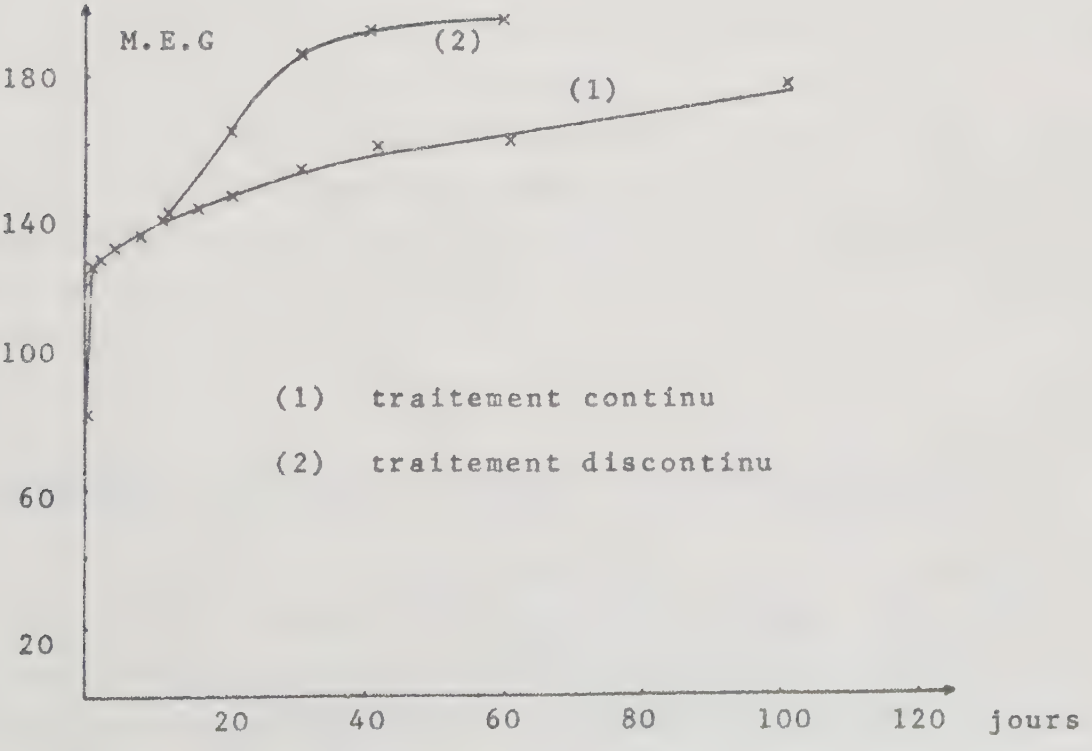


Figure III-6 : Variation de la C.E.C. de l'interstratifié en fonction de la durée du traitement par la solution saline oxydante (NaCl : 5 moles/1, H_2O_2 : 0,75 %).

la capacité d'échange de cations. Ce gonflement joue un rôle important au cours de la transformation des feuillets mica en vermiculite. Il est dû d'une part à la décomposition de l'eau oxygénée interfoliaire au cours du traitement par la solution saline oxydante et d'autre part à l'hydratation des ions interfoliaires au cours des rinçages à l'eau à 80°C. Dès 1948, I. Barshad avait remarqué que l'exfoliation d'une hydrobiotite par H_2O_2 facilitait le remplacement des ions potassium par d'autres ions. On peut montrer que le gonflement est le facteur le plus important de la transformation. Réalisons-la avec une solution saline oxydante à 5 moles de NaCl/l et à 0,75% de H_2O_2 en fonction du temps, de deux façons différentes :

1) par un traitement en continu : dans une première série d'essais, les solutions salines oxydantes sont changées tous les 10 jours comme dans les essais précédents,

2) par un traitement en discontinu : dans une deuxième série d'essais, chaque traitement de 10 jours avec la solution saline oxydante est suivi d'un contact de 4 jours avec de l'eau à 20°C dans le but de faire gonfler le minéral.

Les résultats obtenus, représentés sur la figure III-6, montrent qu'un gonflement intermédiaire du minéral facilite la transformation, puisque dans ces conditions la capacité d'échange de cations atteint, au bout de 60 jours, la valeur de 195 M.E.G au lieu de 160.

III) REMARQUES CONCERNANT LA DENSITE DE CHARGE DES FEUILLETS

Au cours de la transformation, nous avons échangé les ions magnésium des feuillets vermiculite par des ions sodium et remplacé les ions potassium des feuillets mica, également, par des ions sodium. Nous avons suivi ce remplacement en mesurant la propriété la plus intéressante des minéraux obtenus - la capacité d'échange de cations - par la méthode classique à l'acétate d'ammonium.

Au début de ce chapitre, nous avons signalé que le traitement salin oxydant a pour effet d'augmenter légèrement la somme : teneur en ions potassium + capacité d'échange de cations. Cela voudrait dire que la charge négative des feuillets augmente légèrement par suite du traitement. Or, il n'y a pas de raison pour que la charge négative des feuillets initialement vermiculite augmente. Examinons alors de plus près l'influence du traitement sur la charge négative des feuillets mica. A cet effet, il s'agit de déterminer la relation entre la quantité d'ions potassium restante et la quantité d'ions sodium présente dans le minéral au cours de la transformation.

Les essais qui se prêtent le mieux à cette étude sont ceux effectués en fonction du temps avec les solutions salines oxydantes suivantes :

1) 5 moles de NaCl/1 et 0,75% de H_2O_2 (solution I)

2) 5 " NaCl/1 et 3,00% de H_2O_2 (solution II)

Les résultats obtenus (figure III-7) se traduisent par des droites d'équation :

$$(K) = a(Na) + b$$

(K) et (Na) : teneurs en ions potassium et sodium des minéraux.

La pente "a" représente le rapport des charges négatives des feuillets mica avant et après transformation.

"b" est la teneur en ions potassium du minéral-K hypothétique, si la variation de charge négative des feuillets est inverse de celle qui a lieu au cours de la transformation des feuillets mica en feuillets vermiculite.

Les coefficients "a" et "b" sont déterminés par la méthode des moindres carrés.

$$a = \frac{(\Sigma Na)(\Sigma K) - n(\Sigma NaK)}{(\Sigma Na)^2 - n(\Sigma Na^2)} \qquad b = \frac{(\Sigma Na)(\Sigma NaK) - (\Sigma Na^2)(\Sigma K)}{(\Sigma Na)^2 - n(\Sigma Na^2)}$$

Les résultats obtenus sont les suivants :

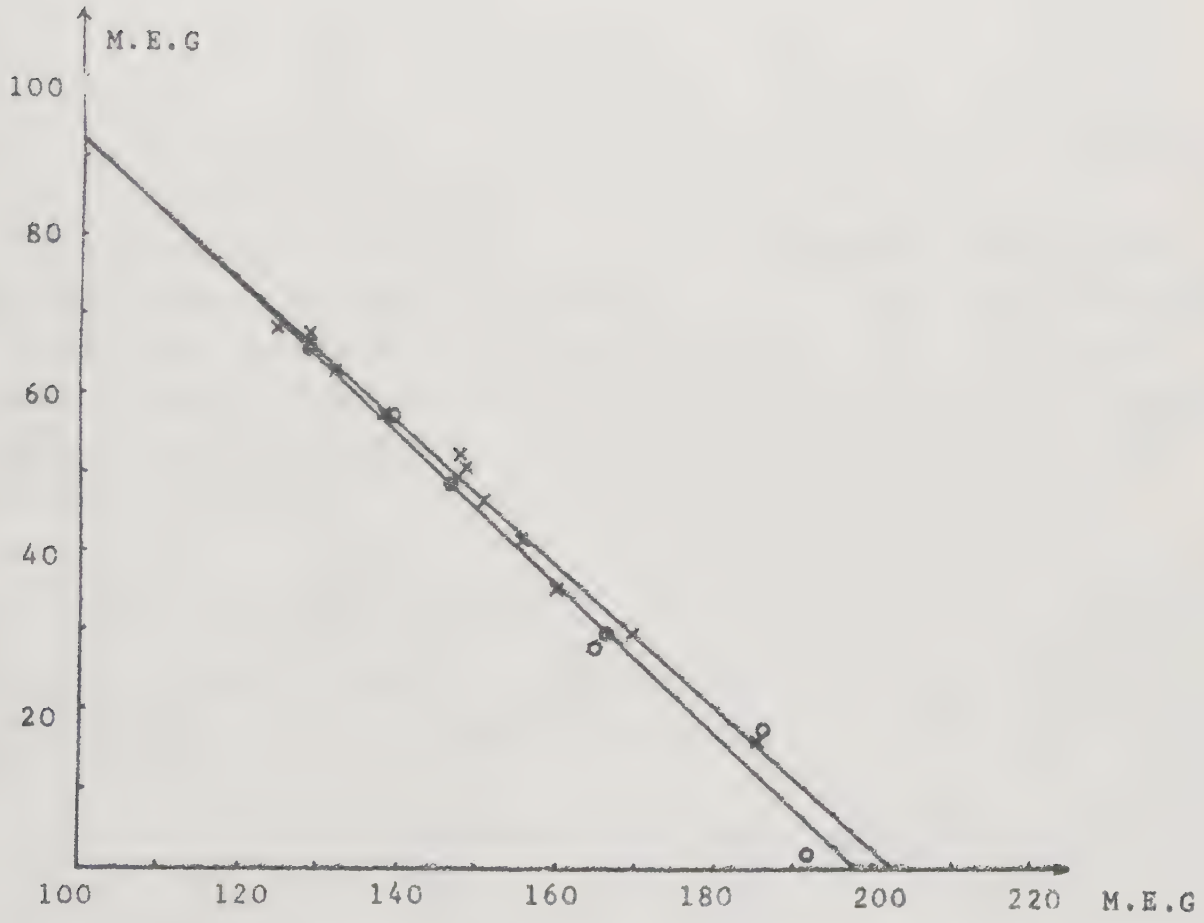


Figure III-7 : Quantité d'ions potassium restante en fonction de la quantité d'ions sodium présente dans l'interstratifié traité par les solutions suivantes :

× 5 moles NaCl/1 et 0,75 % H_2O_2

O 5 moles NaCl/1 et 3,00 % H_2O_2

pour différentes durées de traitement .

Solution I : (K) = - 0,90 (Na) + 182 (1)

Solution II: (K) = - 0,95 (Na) + 187 (2)

La valeur moyenne de "b" est : 185 m.éq.g par 100 g de minéral-K calciné à 1000°C.

Nous pouvons déduire des équations (1) et (2) la teneur en ions sodium du minéral entièrement transformé.

Dans ce cas : (K) = 0 d'où (Na) = $-\frac{b}{a}$, soit

202 M.E.G pour (1)

198 " " (2)

La valeur moyenne de la charge négative des feuillets est : 200 m.éq. g par 100 g de minéral-Na calciné à 1000°C.

Les résultats obtenus ne sont pas directement comparables puisque les poids atomiques du potassium et du sodium sont différents. Nous devons donc rapporter les valeurs obtenues à 100 g de matrice calcinée à 1000°C, c'est-à-dire de matière ne contenant pas d'atomes alcalins. Ainsi, si le minéral contient 202 m.éq. g d'ions sodium par 100 g de minéral-Na calciné à 1000°C, il contiendra :

$$202 \times \frac{100}{100-202.10^{-3}.23} = 212 \text{ m.éq. g d'ions sodium par 100 g}$$

de matrice calcinée à 1000°C. Les résultats précédents ramenés à 100 g de matrice calcinée à 1000°C sont alors :

	Na : 212 m.éq. g	K : 196 m.éq.g	(1)
	Na : 207 "	K : 202 "	(2)
Moyenne	210 "	199	

La différence entre le nombre d'ions potassium et le nombre d'ions sodium est de 5%. Ce chiffre est de l'ordre de grandeur des erreurs de mesure; nous pouvons dire que la charge négative des feuillets au cours de la transformation, tout en augmentant peut-être légèrement, ne subit pas de grandes variations.

Nous pouvons de même chercher une relation entre la quantité d'ions potassium perdue et la capacité d'échange de cations mesurée.

Les résultats obtenus sont les suivants :

solution I : K = -1,005 (C.E.C.) + 193
solution II : K = -1,005 (C.E.C.) + 194.

A partir de ces équations, on déduit la valeur moyenne de la capacité d'échange de cations du minéral transformé : 193 m.éq.g par 100 g de minéral-NH_4 calciné à 1000°C. Cette valeur est voisine de la teneur en ions sodium du minéral transformé, soit 200 m.éq.g par 100 g de minéral-Na calciné à 1000°C. Apparemment, l'échange des ions sodium par les ions ammonium est total, aux erreurs expérimentales près. Pour avoir le taux d'échange exact, il faudrait, comme précédemment, ramener les valeurs trouvées à la même matrice. Ceci est impossible pour le minéral-NH_4, car les réactions qui ont lieu dans le minéral au cours du chauffage à 1000°C ne sont pas connues.

IV) PROPRIETES DU MINERAL-Na

En vue de la suite du travail, nous avons préparé 1 kg de minéral-Na en utilisant la solution saline à 2,5 moles de NaCl/l et 3% de H_2O_2 suivant le mode opératoire précédemment décrit.

Les caractéristiques du minéral obtenu sont les suivantes :

perte en eau au cours du séchage à 40°C : 92%

H_2O^+ (perte à 1000°C du minéral séché à 40°C) : 12,3%

teneur en ions sodium : 192 M.E.G

teneur en ions potassium : 2 "

a) Examen par diffraction des rayons X

Après échange d'ions sodium-magnésium, nous avons enregistré le diagramme Debye-Scherrer du minéral au moyen d'une chambre Philips (circonférence 360 mm) en utilisant la radiation Cu Kα. Le minéral, réduit en poudre au moyen d'un broyeur à ailettes

moulin à café), est supporté par un capillaire en verre de Linde-ann.

Le tableau III-1 permet de comparer le spectre obtenu à elui du minéral initial et d'une vermiculite de West Chester. Le pectre de notre minéral est semblable à celui de la vermiculite raie.

La réflexion 060 à 1,54 Å caractérise une phyllite T.O.T. rioctaédrique (G. Brown 1953).

La figure III-8 représente un enregistrement du rayonne-ent diffracté par une plaquette d'agrégats obtenue par sédimenta-ion. A titre comparatif, nous reproduisons le diffractogramme de 'interstratifié initial.

Dans le tableau III-2, nous indiquons les périodicités (d)(Å), uivant la normale aux feuillets, du minéral séché à l'air, du inéral soumis à un contact de 24 heures avec de l'eau, ainsi que elles d'une vermiculite décrite par I. Barshad (1948,1950).

TABLEAU III-2

Cation interfoliaire	Notre minéral		Vermiculite (I. Barshad 1948,1950)	
	séché à l'air	dans l'eau	séchée à l'air	dans l'eau
Li^+	12,2	14,4	12,6	15,1
Na^+	12,0	14,8	12,6	14,8
K^+	10,3	10,3	10,4	10,6
Mg^{++}	14,2	14,4	14,3	14,5
Ca^{++}	14,5		15,1	15,4

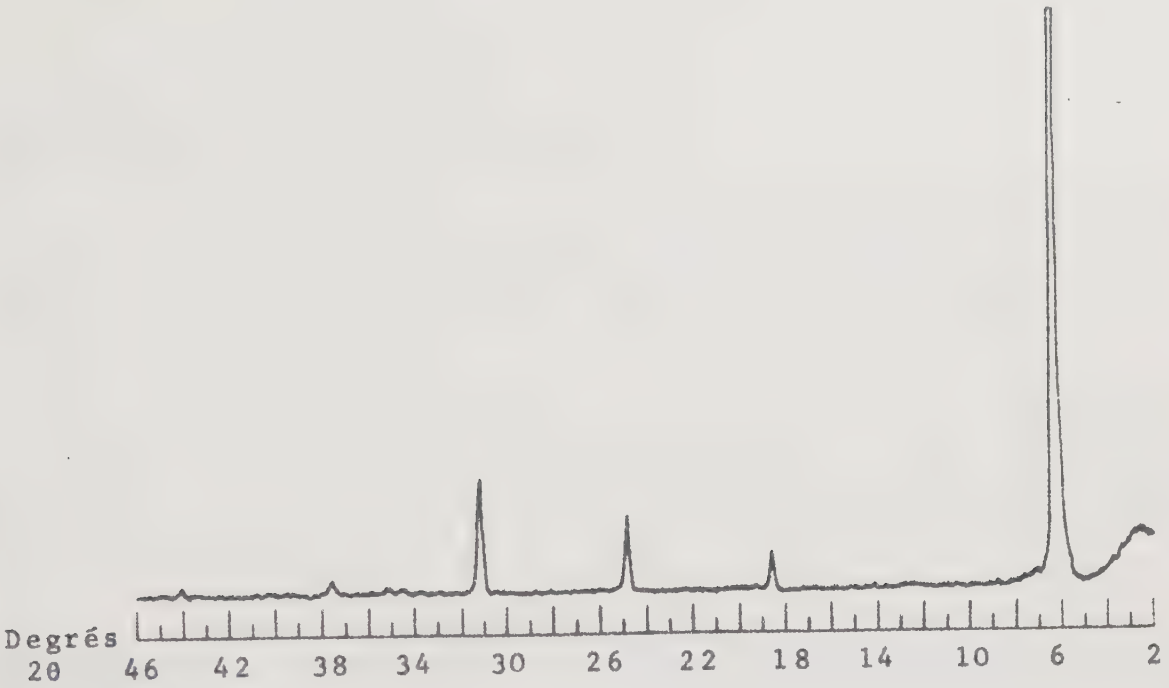
Le minéral-K ne s'hydrate pas au contact de l'eau.

La raie à 14,2 Å du minéral-Mg ne bouge pas par traite-ent au glycérol. Par chauffage à 550°C, elle passe de 14,2 Å à ,6 Å. Ce comportement est caractéristique d'une vermiculite.

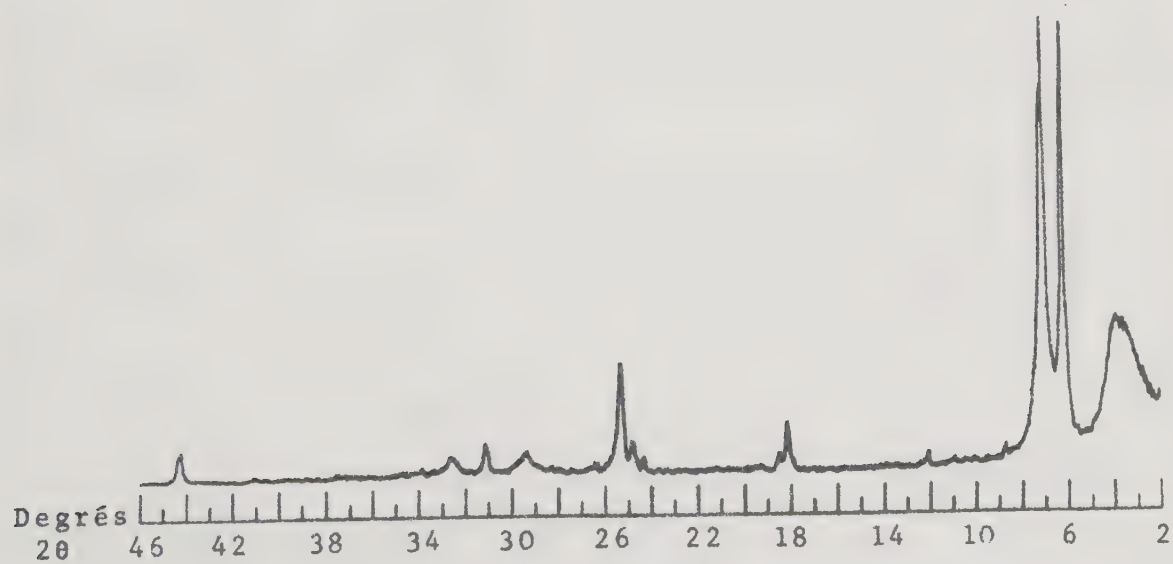
TABLEAU III-1

Spectres de diffraction des rayons X

Vermiculite crue		Vermiculite-Mg de West Chester G. Brown (1961)			Minéral -Mg	
d(Å)	I	d(Å)	I	hkl	d(Å)	I
14,2	F	14,4	FF	002	14,2	FF
12,4	FF					
		7,20	ff	004	7,1	ff
4,90	f					
		4,79	ff	006	4,79	ff
4,58	F	4,60	F	021-111	4,60	F
3,52	mF	3,587	m	008	3,57	mF
3,05	m					
2,88	m	2,869	m	0.0.10	2,87	mF
2,75	m					
2,66	F	2,657	f	$130\text{-}200\text{-}20\bar{2}$	2,67	m
2,58	mF	2,597	m	$132\text{-}20\bar{4}$	2,59	mF
2,50	ff	2,550	f	$13\bar{4}\text{-}202$	2,56	mF
					2,47	f
2,41	F	2,392	mF	$0.0.12\text{-}13\bar{6}\text{-}204$	2,39	F
2,30	f					
2,28	f	2,266	fff	$136\text{-}20\bar{8}$	2,27	mf
2,20	f	2,214	ff	$13\bar{8}\text{-}206$	2,21	mf
		2,081	f	$138\text{-}2.0.\overline{10}$	2,09	mf
2,04	m	2,048	ff	0.0.14		
2,00	f	2,011	ff	208	2,01	mf
1,94	f					
1,87	f	1,835	fff	$1.3.\overline{12}\text{-}2.0.10$	1,83	mf
1,75	m	1,748	f	$2.0.\overline{14}$	1,75	m
1,68	mF	1,677	f	$1.3.\overline{14}\text{-}2.0.12$	1,68	mF
1,57	f	1,574	fff	$1.3.14\text{-}2.0.\overline{16}$	1,58	mf
1,54	FF	1,537	mF	$0.6.0\text{-}1.3.\overline{16}\text{-}2.0.14\text{-}330\text{-}33\bar{2}\text{-}33\bar{4}$	1,54	F
1,52	ff	1,508	fff	$332\text{-}33\bar{6}$	1,51	f
1,46	ff	1,449	f	$0.0.20\text{-}1.3.16\text{-}2.0.\overline{18}$	1,45	mf
1,37	ff	1,357	ff	3.3.8	1,36	mf
1,35	m	1,334	f	$1.3.\underline{18}\text{-}2.0.\overline{20}\text{-}3.3.\overline{12}\text{-}40\bar{2}$	1,34	m
1,33	m	1,320	f	$2.0.\overline{20}\text{-}4.0.0\text{-}4.0.\bar{6}$	1,33	m
1,30	m	1,298	f	$1.3.20\text{-}2.0.18\text{-}3.3.10$ $3.3.14\text{-}402$	1,31	mf
1,28	m	1,275	ff	4.0.4	1,29	mf



Diffractogramme du minéral-Mg



Diffractogramme de l'interstratifié initial

Figure III-8

b) Analyse thermique différentielle

Les courbes d'analyse thermique différentielle des minéral-Mg et -K sont respectivement semblables à celles d'une vermiculite-Mg et d'un mica (figure III-9) (R.C. Mackenzie 1957).

En conclusion, le minéral en paillettes cristallines de 1 à 4 mm^2 de surface, obtenu par le traitement conjoint au chlorure de sodium et à l'eau oxygénée, présente les caractéristiques d'une vermiculite à haute densité de charge du feuillet.

c) Propriétés de la vermiculite gonflée en tant qu'échangeur d'ions alcalins

- Préparation et caractéristiques de vermiculite-M gonflées

Ces minéraux sont utilisés dans la suite de ce travail.

Vermiculite-K gonflée

La vermiculite-Na gonflée est traitée par une solution de KCl (1 mole/l) à 80°C, changée chaque jour jusqu'à absence d'ions Na^+ dans la solution. Elle est ensuite lavée à l'eau distillée et mise au contact d'eau distillée à 80°C, changée chaque jour jusqu'à élimination des ions Cl^-.

Caractéristiques :

perte en eau au cours du séchage à 40°C	: 90%
H_2O^+	: 6,7%
teneur en ions K^+	:187 M.E.G
" " Na^+	: 6 "

Vermiculite-NH_4 gonflée

On utilise le même mode opératoire que ci-dessus. Les contacts avec NH_4Cl sont effectués à pH 6.

Caractéristiques :

perte en eau au cours du séchage à 40° C	: 93%
H_2O^+	: 11,5%
teneur en ions NH_4^+	:192 M.E.G
" " Na^+	: 8 "

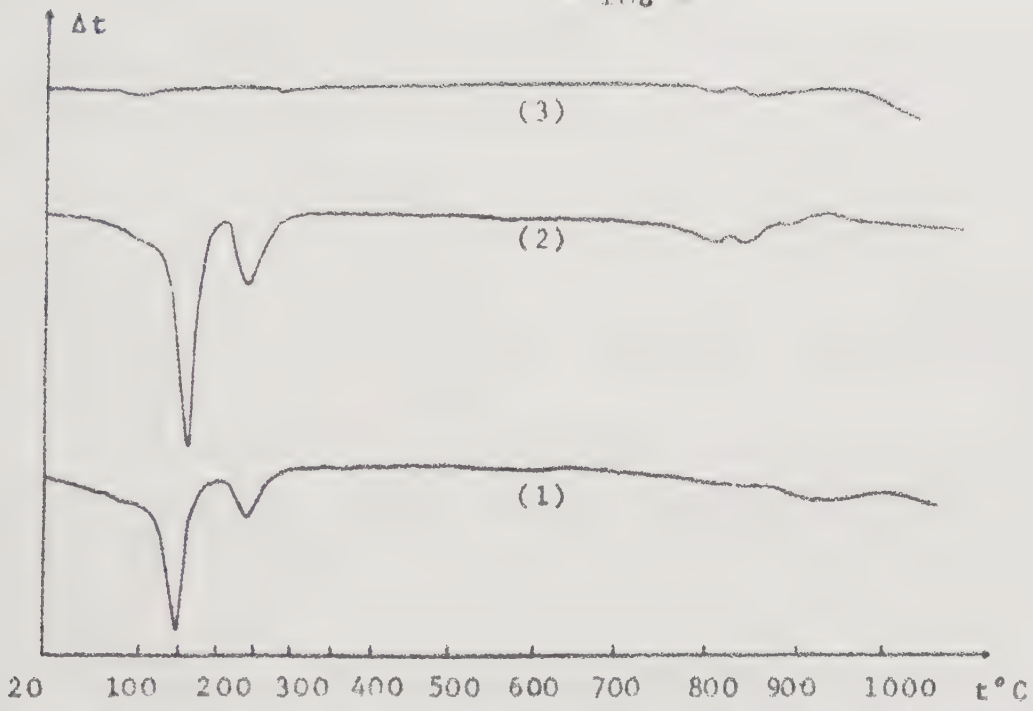


Figure III-9 : Courbes d'analyse thermique différentielle
(1) interstratifié initial
(2) minéral-Mg
(3) minéral-K

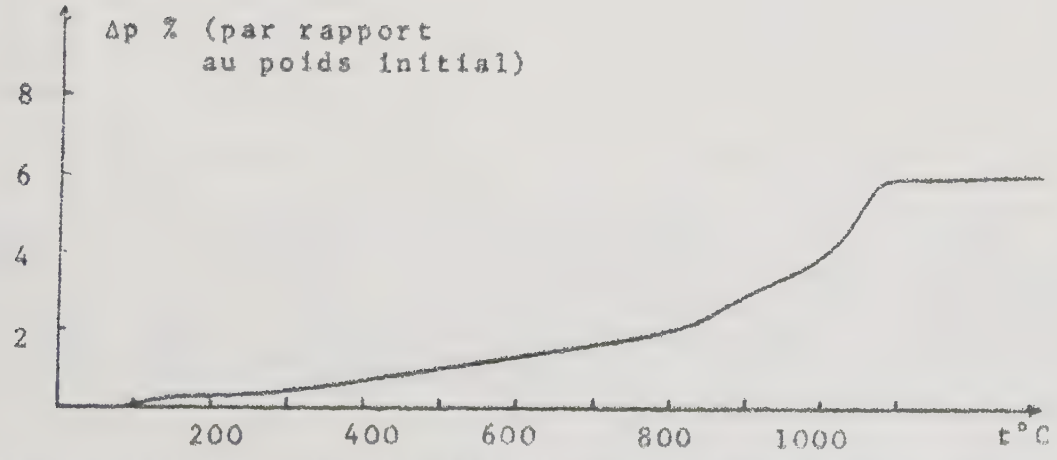


Figure III-10 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la vermiculite-K (vitesse de chauffe 180°/heure)

- Propriétés

E. Wilhelm (1962) a étudié l'échange d'ions $Li^+ \leftrightarrow Na^+$ sur le même interstratifié. Il a montré que cet échange d'ions est réversible et a pu calculer la constante K relative à l'équilibre :

$$V^t\text{-}Li + Na^+ \rightleftarrows V^t\text{-}Na + Li^+ \qquad K = 7,68 \text{ à } 25°C$$
$$K = 2,23 \text{ à } 80°C$$

Il n'y a aucune raison de croire que cet échange n'est plus réversible dans le cas de la vermiculite gonflée dérivant de cet interstratifié.

La préparation de vermiculite-K gonflée et de vermiculite-NH_4 gonflée à partir de vermiculite-Na gonflée montre que les Na^+ sont échangeables par des K^+ ou des NH_4^+.

Les K^+ et NH_4^+ sont-ils échangeables entre eux ou par des Na^+ et Li^+ ?

Il est impossible d'échanger la presque totalité des K^+ par des NH_4^+ (figure III-11, courbe 1). Par contre, une solution de NaCl à 1 mole/l permet l'échange de la totalité des K^+ par des Na^+ (courbe 2).

De même, lorsque la vermiculite-NH_4 gonflée est traitée par une solution de KCl de concentration variable, sa teneur en NH_4^+ reste constante quelle que soit la concentration de la solution : il est impossible d'échanger les NH_4^+ par des K^+ même en utilisant une solution saturée de KCl.

Mode opératoire utilisé pour ces échanges :

15 g de vermiculite-K gonflée sont traités par 100 ml d'une solution de NaCl de concentration variable, à 80°C, pendant trois jours, la solution étant changée chaque jour. Après traitement, la vermiculite est mise au contact de 100 ml d'eau distillée changée chaque jour jusqu'à absence d'ions chlorure dans la solution.

Le mode opératoire est identique pour les échanges d'ions $NH_4^+ \leftrightarrow K^+$ et $K^+ \leftrightarrow NH_4^+$ mais, dans ce dernier cas, le pH est fixé à

I. Barshad (1948, 1954) a déjà constaté cette propriété pour des vermiculites non gonflées : les K^+ ou NH_4^+ fixés par la vermiculite (vermiculite-K et vermiculite-NH_4) sont remplaçables

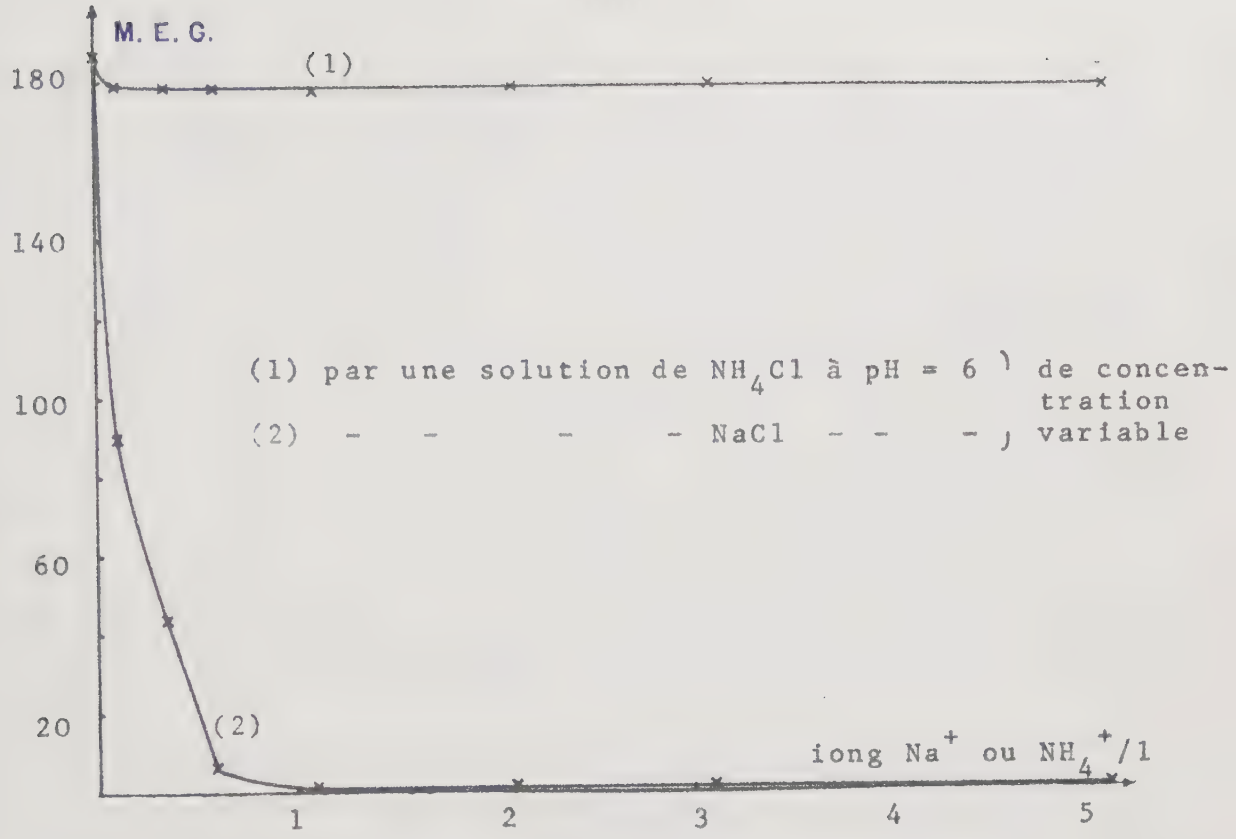


Figure III-11 : Vermiculite-initialement-K après 3 traitements de 1 jour à 80°C

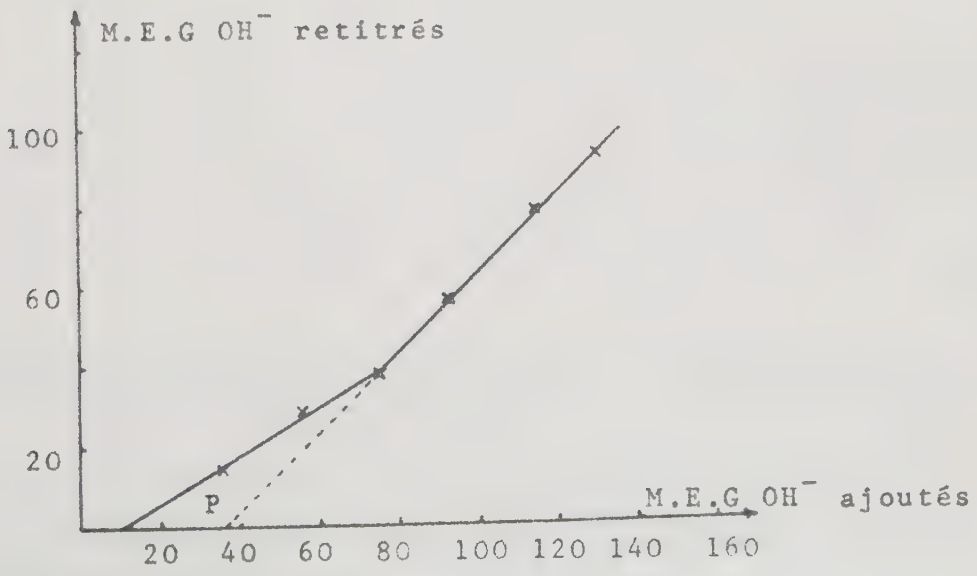


Figure III-12 : Mesure de l'acidité libre de la vermiculite-Na gonflée .

par des ions tels que : Li^+, Na^+, Ca^{2+}, Ba^{2+}...,mais K^+ fixé est partiellement remplaçable par NH_4^+ et vice-versa. La quantité de K^+ remplaçable par NH_4^+ et celle de NH_4^+ remplaçable par K^+ sont à peu près égales.

La quantité de K^+ fixée non remplaçable par NH_4^+ est appelée par les anglo-saxons " K fixation ". Il en est de même de la quantité de NH_4^+ fixée non remplaçable par K^+ " NH_4^+ fixation ".

I. Barshad explique ces propriétés de la façon suivante. Le remplacement des ions interfoliaires de la vermiculite par des ions tels que K^+, NH_4^+ entraîne une diminution de l'épaisseur de son espace interfoliaire. Sa structure tend vers celle d'un mica. Au contraire, le remplacement des ions interfoliaires par des ions tels que Li^+, Na^+... entraîne une augmentation de l'épaisseur de l'espace interfoliaire.

Les cations adsorbés (K^+, NH_4^+) qui provoquent une diminution de l'épaisseur de l'espace interfoliaire ne peuvent être remplacés par un cation qui entraîne une structure contractée.

Les cations qui entraînent une structure dilatée peuvent remplacer un cation adsorbé dans une structure contractée. Ils sont apparemment capables de dilater progressivement la structure en y entrant par les bords.

Même à l'état gonflé, notre vermiculite présente cette propriété. Dans notre cas, elle ne provient pas d'un piégeage dans l'espace interfoliaire puisque la vermiculite est gonflée, mais bien des propriétés différentes des ions K^+ et NH_4^+ (par rapport aux autres cations) vis-à-vis de la surface des feuillets.

COMPOSITION CHIMIQUE ET FORMULE STRUCTURALE DE LA VERMICULITE-Na

La vermiculite-Na obtenue à la suite du traitement salin rydant a l'aspect d'un minéral pur. On ne distingue plus la présence s impuretés blanchâtres magnésiennes signalées dans le chapitre I.

Les résultats de l'analyse chimique sont reproduits dans le

tableau III-3.

Nous avons montré plus haut que les ions sodium de la vermiculite-Na gonflée étaient échangeables par des ions potassium.

La périodicité de la vermiculite-K suivant la normale aux feuillets est 10,2 Å. Elle ne contient donc pas d'eau interfoliaire.

Dans le tableau III-4, nous rappelons les caractéristiques des vermiculite-Na et -K.

TABLEAU III-4

	Vermiculite-K		Vermiculite-Na
	(1)	(2)	(3)
H_2O^+	7,2%	7,4%	14,0%
Na^+	6 m.éq.g	6 m.éq.g	192 m.éq.g
K^+	187 "	193 "	2 "

1) pour 100 g de vermiculite-K calcinée à 1000°C
2) " " vermiculite-Na " "
3) " " vermiculite-Na " "

Nous constatons que l'échange d'ions $Na^+ \leftrightarrow K^+$ est total à 3% près et que la somme des ions de compensation est constante à 2,5% près.

Calculons la formule structurale du minéral d'après la méthode classique, c'est-à-dire en admettant que la maille contienne 20 O^{2-} et 4 OH^- (4 $OH^- = 2\ O^{2-} + 2\ H_2O$).

Les proportions pondérales des oxydes fournies par l'analyse (colonne 1) sont transformées en nombre de molécules-grammes d'oxyde (colonne 2) puis en nombre d'ions-grammes O^{2-} (colonne 3) et d'ions-grammes Me^{n+} (colonne 4).

On fait la somme N des ions-grammes O^{2-} sans tenir compte

de l'eau, puis calcule le rapport $\frac{22}{N}$, la maille de la vermiculite calcinée à 1000°C étant supposée contenir 22 O^{2-}.

Le nombre d'ions-grammes Me^{n+} est alors multiplié par $\frac{22}{N}$ pour obtenir le nombre d'ions de chaque élément par maille.

Une maille contient six lacunes octaédriques et huit lacunes tétraédriques.

Les six lacunes octaédriques sont garnies par les ions Fe^{2+}, Mg^{2+}, Ti^{4+}, Cr^{3+} et par suffisamment de Fe^{3+} pour amener leur somme à 6.

Les huit lacunes tétraédriques sont remplies par les ions Si^{4+}, Al^{3+} et Fe^{3+} restants.

Les ions Na^{+} et K^{+} sont placés en position interfoliaire.

La formule structurale de la vermiculite-Na est :

$$\left[Si_{5,95}\ Al_{1,78}\ Fe^{3+}_{0,27}\right)\ \left(Fe^{2+}_{0,02}\ Fe^{3+}_{0,31}\ Mg_{5,54}\ Ti_{0,11}\ Cr_{0,02}\right)$$

$$O_{20}\ (OH)_{3,61}\ F_{0,39}\Big]^{-1,50}\ \left(Na_{1,50}\ K_{0,01}\right)$$

D'après cette formule, la teneur en eau de constitution du minéral devrait être de 4,2% par rapport au minéral calciné à 1000°C. Nous constatons qu'elle est, en réalité, de 7,4% d'après des mesures thermogravimétriques effectuées non seulement sur la vermiculite-Na mais aussi sur la vermiculite-K.

Examinons de plus près la mesure de la quantité d'eau de constitution effectuée sur la vermiculite-K.

Elle ne contient pas d'eau d'hydratation interfoliaire puisque sa périodicité suivant la normale aux feuillets est 10,2 Å.

La courbe d'analyse thermique différentielle (figure III-9) montre la présence de deux très faibles pics endothermiques à 100°C et à 290°C et deux autres entre 800 et 900°C.

La courbe d'analyse thermogravimétrique (figure III-10) montre effectivement une très faible perte de poids vers 100°C et vers 300°C, puis différentes pertes de poids se succèdent jusqu'à 1050°C.

TABLEAU III-3

Résultats de l'analyse chimique de la " vermiculite-Na "

	Pourcentage des oxydes	Nombre de molécules-g d'oxyde (*)	Nombre d'ions-g O^{2-} (*)	Nombre d'ions-g Me^{n+} (*)	Nombre d'ions des divers éléments par maille
SiO_2	40,05	0,6665	1,3330	0,6665	5,950
Al_2O_3	10,14	0,0994	0,2982	0,1988	1,775
TiO_2	1,00	0,0125	0,0250	0,0125	0,112
Cr_2O_3	0,17	0,0011	0,0033	0,0022	0,020
Fe_2O_3	5,15	0,0322	0,0966	0,0644	0,575
FeO	0,14	0,0019	0,0019	0,0019	0,017
MnO	0,00				
MgO	25,04	0,6211	0,6211	0,6211	5,545
CaO	0,00				
Na_2O	5,22	0,0842	0,0842	0,1684	1,503
K_2O	0,06	0,0007	0,0007	0,0014	0,012
			N = 2,4640		
H_2O^+ (perte à 1000°C)	12,26				
F	0,84	0,0442			0,395
P_2O_5	0,00				
CO_2	0,00				
	100,07				
O = F	- 0,35				
Total	99,72				

*) pour 100 g de minéral.

On peut admettre que, comme dans les micas, un ion potassium occupe deux cavités hexagonales d'oxygènes situées face à face.

Supposons qu'il reste des molécules d'eau occupant, comme les ions potassium, chacune 2 cavités hexagonales d'oxygènes : le nombre de telles molécules d'eau serait alors de 2 - 1,51 = 0,49, ce qui correspond à une perte de poids de 1,1% par rapport à la vermiculite-Na calcinée à 1000°C.

La perte de poids théorique serait alors de 5,3%. Elle est encore bien inférieure à la perte de poids mesurée.

Nous avons alors effectué une mesure directe de la teneur en eau de constitution par calcination du minéral dans un courant d'oxygène sec et passage du gaz dans un absorbeur à ponce phosphorique, puis dans un absorbeur à amiante sodée.

Avant d'effectuer le dosage, la vermiculite-K est broyée au mixer à ailettes et laissée un mois au dessiccateur contenant de l'anhydride phosphorique comme desséchant.

Le minéral est calciné 7 heures à une température t inférieure à 1050°C,puis 12 heures à 1050°C.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau III-5.

L'augmentation de poids des absorbeurs correspond à la perte de poids du minéral. Si l'augmentation de poids de l'absorbeur à P_4O_{10}, provient de l'eau libérée, il est plus difficile d'interpréter celle de l'absorbeur alcalin qui a lieu pour 110<t°C<520. Elle ne provient pas d'une décomposition de carbonates, car celle-ci aurait lieu à température plus élevée. Elle peut provenir d'une perte en fluorure du minéral, car cet élément est détecté qualitativement dans l'absorbeur alcalin. Quoiqu'il en soit, la teneur en eau de constitution : 6,7%,est toujours supérieure à la teneur théorique : 5,2%.

On en conclut que la vermiculite contient plus de quatre ions hydroxyde par maille. D'ailleurs, de nombreux auteurs ont déjà fait cette constatation. Cela peut signifier, par exemple, que certaines lacunes octaédriques et tétraédriques ne sont pas occupées par des cations métalliques, mais par des ions hydrogène.

TABLEAU III-5

Teneur en eau de la vermiculite-K

Les augmentations de poids ΔP (absorbeur à anhydride phosphorique) et ΔP' (absorbeur à amiante sodée) sont rapportées à la vermiculite-K calcinée à 1050°C.

Absorbeur à P_4O_{10}	t°C	110	250	520	665
	ΔP à t°C	0,93 %	1,40 %	2,30 %	3,13 %
	ΔP entre t° et 1050°C	5,60 %	4,99 %	4,07 %	3,37 %
	ΔP total	6,53 %	6,39 %	6,37 %	6,50 %
Absorbeur à amiante sodée	ΔP' à t°C	0,02 %	0,16 %	0,28 %	0,28 %
	ΔP' entre t° et 1050°C	0,46 %	0,12 %	0,08 %	0,04 %
	ΔP' total	0,48 %	0,28 %	0,36 %	0,32 %
ΔP total + ΔP' total		7,01 %	6,67 %	6,73 %	6,82 %
Perte de poids mesurée par pesée avant et après calcination		6,90 %	6,57 %	6,53 %	6,69 %

Moyenne de la teneur totale en eau : (6,45 ± 0,2)%

Cette moyenne, rapportée à la vermiculite-Na, est : (6,65 ± 0,2)%

Il est probable que tous les ions fer étaient des ions fer(II) dans le mica primitif. En effet, dans le chapitre précédent, nous avons vu que la transformation des feuillets mica de l'interstratifié en vermiculite se faisait avec oxydation du fer(II) et remplacement des ions potassium par d'autres ions. L'interstratifié possède 40% de son fer sous forme de fer(II) pour environ 50% de feuillets mica. Pour le mica primitif, la proportion de fer(II) devrait être au moins de 80%. Le mica contiendrait alors des ions fer(II) dans des lacunes tétraédriques, ce qui semble peu probable par suite de leur taille.

En supposant que tout le fer soit uniquement dans les lacunes octaédriques, on peut recalculer la formule structurale d'après les hypothèses suivantes :

1) Les six lacunes octaédriques sont occupées par les ions Mg^{2+}, Ti^{4+}, Cr^{3+} et la totalité des ions fer.

2) Il y a 48 charges positives ou négatives par maille.

On fait la somme Σ des ions-grammes Mg^{2+}, Ti^{4+}, Cr^{3+} et Fe^{2+}, Fe^{3+} (tableau III-6, colonne 3) et calcule le rapport $\frac{6}{\Sigma}$, la maille de la vermiculite contenant 6 lacunes octaédriques.

Le nombre d'ions-grammes Me^{n+} est multiplié par $\frac{6}{\Sigma}$ pour obtenir le nombre d'ions de chaque élément par maille.

Le nombre de cations de la couche tétraédrique est complété à huit en admettant que quatre ions hydrogène jouent le rôle d'un ion silicium, puis des ions hydrogène sont attribués à des ions oxyde pour former des ions hydroxyde octaédriques jusqu'à ce que la somme des charges positives soit 48 (F^- équivalent à $O^{2-} + H^+$).

La formule structurale de la vermiculite-Na est alors :

$$\left[(Si_{5,69}\ Al_{1,70}\ (4H)_{0,61})\ (Fe^{2+}_{0,01}\ Fe^{3+}_{0,55}\ Mg_{5,31}\ Ti_{0,11}\ Cr_{0,02})\right.$$

$$\left.O_{20,54}\ (OH)_{3,08}\ F_{0,38}\right]^{-1,45}\ (Na_{1,44}\ K_{0,01})$$

TABLEAU III-6

Résultats de l'analyse chimique de la vermiculite-Na

	Pourcentage des oxydes	Nombre de molécules-g d'oxyde (*)	Nombre d'ions-g Me^{n+} (*)	Nombre d'ions des divers éléments par maille
SiO_2	40,05	0,6665	0,6665	5,696
Al_2O_3	10,14	0,0994	0,1988	1,699
TiO_2	1,00	0,0125	0,0125	0,107
Cr_2O_3	0,17	0,0011	0,0022	0,019
Fe_2O_3	5,15	0,0322	0,0644	0,550
FeO	0,14	0,0019	0,0019	0,016
MnO	0,00			
MgO	25,04	0,6211	0,6211	5,308
			Σ = 0,7021	
CaO	0,00			
Na_2O	5,22	0,0842	0,1684	1,440
K_2O	0,06	0,0007	0,0014	0,012
H_2O^+ (perte à 1000°C)	12,26			
F	0,84	0,0442		0,378
P_2O_5	0,00			
CO_2	0,00			
	100,07			
O = F	- 0,35			
Total	99,72			

*) pour 100 g de minéral.

L'eau de constitution calculée d'après cette formule structurale est de 6,6% par rapport à la vermiculite-Na calcinée à 1000°C (eau de constitution tétraédrique : 2,9%: octaédrique : 3,7%). Elle s'accorde bien avec la valeur mesurée qui est de 6,65%.

On se rend compte que le fer(III) ne contribue en rien à la charge du feuillet. Celle-ci provient uniquement des substitutions tétraédriques Si^{4+} - Al^{3+} (soit 1,70 charges positives en moins) et octaédriques Mg^{2+} - Ti^{4+}, Cr^{3+} (soit 0,24 charges positives en plus), ce qui fait bien 1,46 charges positives en moins. Ceci est en accord avec le fait que la charge des feuillets ne change pas au cours de l'oxydation du fer(II).

Nous ne prétendons pas que cette formule structurale soit juste, mais elle s'accorde mieux avec les faits observés que la précédente :

- elle contient une quantité d'eau de constitution qui s'accorde avec la valeur mesurée,

- le degré d'oxydation du fer ne joue pas sur la densité de charge des feuillets, mais sur le nombre d'ions hydroxyde octaédriques. Ceci est en accord avec nos résultats et l'hypothèse de W.F. Bradley et M.M. Serratosa (1960).

La réaction d'oxydation peut être représentée par l'équation :

$$\underbrace{Fe^{2+} + OH^-}_{\text{structure}} \rightarrow \underbrace{Fe^{3+} + O^{2-}}_{\text{structure}} + H^+ + e^-$$

Elle contient des groupes SiO-H pouvant présenter une certaine acidité. S'il en est ainsi, le minéral-Na obtenu doit posséder une fonction acide faible.

Son existence peut être mise en évidence en utilisant la méthode de détermination de la capacité d'échange de cations d'une argile-H de P.J. Hissink et en tenant compte des observations de R. Glaeser (1954).

Plusieurs échantillons de même poids de vermiculite-Na gonflée sont additionnés en même temps de quantités croissantes de soude $\frac{N}{10}$. A chaque échantillon, on ajoute de l'eau distillée, de manière à réaliser des solutions ayant la même concentration en vermiculite. Les échantillons sont soumis à une forte agitation pendant deux heures. Ensuite, on centrifuge et titre la soude restée dans les liquides surnageant de chaque échantillon.

Les résultats sont représentés par la figure III-12 : on porte en abscisse la quantité de soude ajoutée et en ordonnée la quantité de soude restante dans le liquide surnageant. Ces quantités sont exprimées en M.E.G.

Les points correspondant à une quantité de soude ajoutée supérieure à 75 M.E.G sont alignés sur une droite qui, prolongée, coupe l'axe des abscisses au point P correspondant à une acidité libre de la vermiculite-Na de 36 M.E.G. La partie inférieure de la courbe s'écarte de la droite. Cet écart est dû, d'après R. Glaeser, à une forte hydrolyse du minéral.

La valeur de 36 M.E.G n'est certainement pas quantitative mais permet, néanmoins, d'affirmer que le minéral-Na possède une acidité libre d'au moins 36 M.E.G.

Récemment, L. André et J. Lacroix (1967) ont montré par des mesures directes de pH que la vermiculite manifeste une certaine acidité.

Mais la maille répondant à la formule structurale a toutes ses lacunes octaédriques occupées, alors qu'en général elles ne le sont pas entièrement.

On pourrait vérifier la présence et la coordinence des fer(II) et fer(III) par absorption spectrographique Mössbauer. Récemment, C.E. Weaver, J.M. Wampler et T.E. Pecuil (1967) ont analysé, par cette méthode, le fer de différents minéraux argileux dont des biotites. Ils n'ont pas observé la présence de fer(II) en position tétraédrique.

L'idée de placer des groupes (4 H^+) en position tétraédrique n'est pas originale. D.Mc Connell (1950-1951) était arrivé à cette conclusion après avoir étudié de nombreuses analyses de montmorillonite. Il a trouvé un argument de poids dans les courbes d'ana-

lyse thermique différentielle. Elles présentent deux pics endothermiques à haute température, provenant, à son avis, de la déshydroxylation des deux types de OH. D'après lui, $(OH)_4$ possède une structure tétraédrique stable.

VI) INTERPRETATION DES RESULTATS

Au cours de la transformation des feuillets mica en vermiculite, nous avons constaté simultanément :

1) une oxydation du fer(II) en fer(III),

2) une très légère augmentation de la charge des feuillets au lieu de la diminution attendue.

Si, dans cette transformation, le gonflement joue un rôle important, il est plus difficile de mettre en évidence celui joué par l'oxydation du fer(II).

Deux hypothèses sont possibles :

1) l'oxydation précède et facilite plus ou moins le remplacement des ions potassium,

2) l'oxydation ne joue aucun rôle dans ce remplacement et n'en est que la conséquence.

D'après les courbes de la figure III-2, le rapport

$$\frac{\left[Fe(II)\right]}{\left[Fe(II)\right] + \left[Fe(III)\right]} \quad \text{(courbe 1)}$$

est inférieur au rapport

$$\frac{\left[K^+\right]}{\left[K^+\right] + \left[C.E.C.\right]} \quad \text{(courbe 2)}$$

et atteint son palier plus rapidement.

$$\left[\frac{\left[\quad\right]}{\left[\quad\right]}\right] \quad \text{(courbe}$$

L'oxydation est donc en avance sur le remplacement des ions potassium, ce qui nous fait pencher en faveur de l'hypothèse 1.

Le traitement salin oxydant a été appliqué à une illite et une biotite en utilisant divers sels et divers oxydants. Il n'a pas été possible de déplacer les ions potassium interfoliaires. La réussite du traitement sur l'interstratifié est due à sa nature même d'interstratifié.

D) FORMULE STRUCTURALE DE L'INTERSTRATIFIE NATUREL

Dans le chapitre I, nous avons déterminé la formule structurale du minéral en admettant que tout le magnésium fasse partie de la structure, alors qu'une certaine proportion, visiblement due à la présence d'impuretés magnésiennes, ne peut pas être appréciée. En outre, il est possible que la capacité d'échange de cations mesurée par la méthode classique à l'acétate d'ammonium soit trop faible.

Nous allons déduire la formule structurale de l'interstratifié initial de celle de la vermiculite-Na.

En tenant compte des erreurs de dosage, le rapport $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}}$ n'est pas modifié en passant de l'interstratifié (3,38) à la vermiculite-Na (3,35). La constance de ce rapport montre que le taux de substitution dans les tétraèdres ne change pas au cours de la transformation de l'interstratifié en vermiculite. Il en est certainement de même pour la quantité (Si^{4+} + Al^{3+}) par maille. La formule structurale de l'interstratifié est recalculée d'après les hypothèses faites pour la vermiculite-Na et en admettant que la quantité (Si^{4+} + Al^{3+}) par maille est la même que pour la vermiculite-Na.

Les résultats de l'analyse chimique sont rappelés dans le tableau III- 7. On fait la somme Σ' des ions-grammes Si^{4+} et Al^{3+}

TABLEAU III-7

Résultats de l'analyse chimique de la " vermiculite crue "

	Pourcentage des oxydes	Nombre de molécules-g d'oxyde (*)	Nombre d'ions-g Me^{n+} (*)	Nombre d'ions des divers éléments par maille
SiO_2	38,59	0,6422	0,6422	5,707
Al_2O_3	9,69	0,0950	0,1900	1,688
			$\Sigma' = 0,8322$	
TiO_2	0,98	0,0123	0,0123	0,109
Cr_2O_3	0,16	0,0011	0,0022	0,020
Fe_2O_3	3,08	0,0193	0,0386	0,343
FeO	1,89	0,0263	0,0263	0,234
MnO	0,00			
MgO	26,50	0,6573	0,6573	5,840
CaO	0,00			
Na_2O	0,14	0,0022	0,0044	0,039
K_2O	4,02	0,0426	0,0852	0,757
H_2O^+ (perte à 1000°C)	13,88			
F	0,80	0,0421		0,375
P_2O_5	0,00			
CO_2	0,00			
C.E.C.			0,0703	0,625
	99,73			
O = F	- 0,34			
Total	99,39			

(*) pour 100 g de minéral.

(colonne 3) et calcule le rapport du nombre de Si^{4+} et Al^{3+} par maille de vermiculite-Na à Σ', soit $\frac{Si^{4+} + Al^{3+}}{\Sigma'}$.

Le nombre d'ions-grammes Me^{n+} est multiplié par $\frac{Si^{4+} + Al^{3+}}{\Sigma'}$ pour obtenir le nombre d'ions de chaque élément par maille.

Les huit lacunes tétraédriques sont garnies par les ions Si^{4+}, Al^{3+} et suffisamment de groupes $(4H)^{4+}$ pour amener leur somme à 8.

Les six lacunes octaédriques sont remplies par les ions Fe^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Cr^{3+} et suffisamment de Mg^{2+} pour amener leur somme à 6.

La quantité d'ions de compensation interfoliaires est déduite des substitutions tétraédriques et octaédriques.

- Substitutions tétraédriques Si^{4+} - Al^{3+} : 1,69 charges positives en moins) soit 1,45 charges positives en moins
- Substitutions octaédriques Mg^{2+} - Ti^{4+} : 0,22 charges positives en plus)
  Mg^{2+} - Cr^{3+} : 0,02 charges positives en plus) en moins

Les Na^{+} et K^{+} sont mis en position interfoliaire ainsi que suffisamment de Mg^{2+} pour amener la charge des ions de compensation à 1,45.

La formule structurale de l'interstratifié est alors :

$$\left[(Si_{5,70}\ Al_{1,69}\ (4H)_{0,61})\ (Fe^{2+}_{0,23}\ Fe^{3+}_{0,34}\ Mg_{5,30}\ Ti_{0,11}\ Cr_{0,02})\right.$$
$$\left.O_{20,34}\ (OH)_{3,28}\ F_{0,38}\right]^{-1,45}(Na_{0,04}\ K_{0,76}\ Mg_{0,33})$$

Poids de la maille-gramme : 802 g

Poids de la maille-gramme calcinée à 1000°C : 751 g

Pour établir cette formule structurale, nous disposions de 5,84 Mg^{2+} ; nous en avons utilisé 5,63. La différence (soit 0,21) provient d'impuretés magnésiennes qui sont probablement du type $Mg(OH)_2$ et correspondent à 12,3 g par maille (soit 1,4 %).

En tenant compte des impuretés et de l'eau d'hydratation, le poids de matière correspondant à une maille-gramme est 888 g. Après calcination à 1000°C, il est de 765 g.

La capacité d'échange de cations théorique est de 0,66 éq. g par maille soit 85 M.E.G. La charge négative totale théorique est de-1,45 éq.g par maille soit 190 M.E.G .

Nous avions trouvé expérimentalement respectivement les valeurs de 81 M.E.G pour la capacité d'échange de cations et 185 M.E.G pour la somme des teneurs en ions monovalents de compensation et de la capacité d'échange de cations.

Les valeurs théoriques et les valeurs mesurées sont en accord. On en déduit qu'au cours de la détermination de la capacité d'échange de cations, l'échange d'ions magnésium-ammonium était presque total.

Nous avions constaté, au cours de l'étude de l'adsorption de sels par l'interstratifié (chapitre II), que la somme des ions monovalents de compensation peut atteindre des valeurs de l'ordre de 220 M.E.G, valeur supérieure à la somme des ions monovalents de compensation de l'interstratifié et de sa capacité d'échange de cations (185 M.E.G).

Nous avions alors émis l'hypothèse d'un échange entre des ions hydrogène de la structure et des ions alcalins (Li^+, Na^+) de la solution. Cette hypothèse est confirmée par l'existence d'une acidité libre du minéral (36 M.E.G) mise précédemment en évidence.

CHAPITRE IV

INTERPRETATION STRUCTURALE DE L'ADSORPTION DE SEL

Dans ce chapitre, nous ferons une mise au point des connaissances actuelles sur les complexes salins minéraux des phyllites.

Nous établirons ensuite les formules structurales des complexes interstratifié-sel correspondant à quelques valeurs remarquables de la teneur en sel, puis nous essayerons de dégager des résultats obtenus une interprétation de l'adsorption de sel.

(I) CONNAISSANCES ACTUELLES SUR LES COMPLEXES SALINS MINERAUX DES PHYLLITES

Dans le chapitre consacré à l'étude de l'action de solutions salines sur l'interstratifié, nous avons mis en évidence la formation de complexes salins.

Pour les phyllites T.O.T., quelques complexes avec des sels peu solubles ont déjà été signalés par différents auteurs : AgCl, $Mg(OH)_2$, $BaSO_4$ pour la montmorillonite. G.F. Walker (1963) a constaté une pénétration d'anions et une augmentation correspondante du nombre de cations dans l'espace interfoliaire d'une vermiculite au contact d'une solution concentrée de $SrCl_2$.

Mais, de nombreux complexes salins minéraux ont été mis

en évidence depuis une dizaine d'années pour les phyllites T.O. (halloysite et kaolinite).

Vers 1959, W.G. Garrett et G.F. Walker, ainsi que K. Wada, ont mis en évidence et étudié par diffraction des rayons X la formation de complexes salins avec l'halloysite.

Ils les ont préparés de deux façons :

1) par évaporation d'une solution saline concentrée contenant l'argile,

2) par broyage de l'argile avec le sel humide ou sec.

Ces auteurs notent une expansion monodimensionnelle de la structure allant de 5 à 45% de la périodicité initiale et en déduisent qu'il y a réaction entre l'argile et le sel. Elle est réversible puisqu'un lavage à l'eau permet de retrouver la périodicité initiale.

La réaction a lieu avec les sels de potassium, d'ammonium, de rubidium et de césium, mais pas avec ceux de lithium et de sodium (cations de faible rayon ionique) ni avec les sels de magnésium, de calcium et de baryum.

L'augmentation de la périodicité est nettement liée à la nature de l'anion. Ces auteurs concluent que cations et anions pénètrent entre les feuillets silicatés pour former probablement une couche monomoléculaire de composé ionique remplaçant l'eau.

La réaction n'a pas lieu avec la montmorillonite. K. Wada attribue le comportement différent de la montmorillonite et de l'halloysite à la densité de charge et à la configuration atomique différentes de la surface des feuillets ; pour l'halloysite, la charge interfoliaire faible et l'existence de couches d'oxygènes et d'hydroxydes semblent favoriser la réaction.

K. Wada (1958) a alors effectué une étude chimique minutieuse de l'adsorption de sel par l'halloysite au contact d'une solution saline de concentration variable. Résumons ses résultats :

La quantité de sel adsorbée est fonction de la concentration de la solution saline et de la nature du sel. Elle est très faible pour LiCl et NaCl, forte pour NH_4Cl, RbCl et CsCl:

$KCl = NH_4Br < NH_4Cl < RbCl = CsCl.$

Il y a remplacement des molécules d'eau interfoliaires ar les molécules de sel dans le rapport d'une molécule de sel pour eux d'eau.

La concentration de KCl et NH_4Br dans l'eau adsorbée peut tre deux à trois fois plus grande que celle de la solution en contact et quatre à cinq fois dans le cas de NH_4Cl, RbCl et CsCl.

NH_4Cl, RbCl et CsCl entraînent une expansion de la structure alors que LiCl et NaCl n'en entraînent pas.

Il en déduit que le cation et l'anion ne peuvent pénétrer t s'orienter entre les feuillets que si le rayon du cation est gal ou supérieur à celui de K^+ (1,3 - 1,4 Å). Il conclut que la ossibilité de la réaction dépend de la position géométrique du cation dans les cavités hexagonales des nappes d'oxygènes des couches i-O. De petits cations comme Li^+ et Na^+ sont alors complètement ncastrés dans ces cavités, ce qui les rend incapables d'attirer des nions et, par suite, de former la couche monomoléculaire stable de el. K^+ est supposé s'ajuster dans la cavité. La réaction semble se roduire seulement avec un sel possédant un cation ne tombant pas ans les cavités.

L'effet de l'anion est, en partie, masqué par l'importance rimordiale du cation et par la solubilité différente des sels. Il eut jouer un rôle dans la stabilité de la couche salée.

K. Wada constate que l'adsorption des sels : CsCl, RbCl t NH_4Cl suit la loi de Langmuir, ce qui confirme ses résultats obtenus par diffraction des rayons X sur l'adsorption d'une monocouche e sel.

L'adsorption maximum correspond à environ 2 molécules de el par maille, ce qui confirme son hypothèse, à savoir que chaque ation entre dans une cavité hexagonale.

La liaison sel-halloysite n'est pas de nature électrostatique.

K. Wada (1961) a montré qu'il est possible de former un com-

.exe salin avec la kaolinite, mais uniquement par broyage à sec avec CH_3COO. Ce sel semble le plus apte à ouvrir les espaces interfo-.aires fermés. Il permet, par exemple, de passer de la métahal-)ysite à l'halloysite. Il pénètre entre les feuillets de la méta-[alloysite, puis peut être remplacé par de l'eau.

L'adsorption de sel permet d'identifier l'halloysite et la .olinite parmi d'autres minéraux par diffraction des rayons X R.W. Andrew, M.L. Jackson et K. Wada 1960; M.L. Jackson 1962; W.D. [ller et W.D. Keller 1963).

En 1963, K. Wada a mis au point une méthode de détermina-.on quantitative de kaolinite et d'halloysite dans les sols argi-eux par mesure d'adsorption de NH_4Cl.

Nous avons montré que la formation de complexes salins est galement possible avec une phyllite T.O.T. du type vermiculite, ontrairement aux expériences de K. Wada sur une montmorillonite.

A la différence des phyllites T.O., les feuillets vermicu-.te adsorbent les halogénures de lithium et de sodium.

L'adsorption de sel tend vers une limite pour LiCl, KCl et H_4Cl. On semble atteindre une saturation en sel de l'espace inter-)liaire.

[) INTERPRETATION STRUCTURALE DE L'ADSORPTION DE SEL

Dans le chapitre II, consacré à l'étude de l'action de olutions salines sur l'interstratifié, nous avons attiré l'atten-.ion sur certaines valeurs remarquables de la teneur en sel :

1) celles relatives aux paliers pour les essais effectués ' 20°C,

2) " " " points anguleux pour les essais ffectués à 250°C.

Nous avions dit qu'elles correspondaient à une certaine orme de saturation en sel de l'espace interfoliaire. Nous allons

tudier les formules structurales de ces minéraux saturés en sel.

) Formules structurales des minéraux saturés en sel

- Paliers (20°C)

C'est le cas des complexes:interstratifié-LiCl
" -KCl
" -NH_4Cl

Les lignes (1) du tableau IV-1 rappellent les teneurs en ons monovalents (en M.E.G) des complexes interstratifié-sel. Ces eneurs sont ensuite rapportées à une maille-gramme d'interstratifié en tenant compte des impuretés : lignes (2).

TABLEAU IV-1

) $M^+ = Li^+$

Teneur en ions monovalents	Li^+	Na^+	K^+	Cl^-
en M.E.G	51	6	84	34
en éq. g par maille-g de minéral	0,39	0,05	0,64	0,26

) $M^+ = K^+$

Teneur en ions monovalents	Na^+	K^+	Cl^-
en M.E.G	8	207	72
en éq. g par maille-g de minéral	0,06	1,59	0,55

) $M^+ = NH_4^+$

Teneur en ions monovalents	Na^+	K^+	NH_4^+	Cl^-
en M.E.G	7	96	88	72
en éq. g par maille-g de minéral	0,05	0,73	0,67	0,55

Les formules structurales sont établies à partir de celle le l'interstratifié naturel.

Prenons le cas du complexe : interstratifié-LiCl. Nous vons vu que la somme des ions interfoliaires de l'interstratifié aturel est de 1,45 éq.g par maille-g et que l'échange d'ions en so- ution saline concentrée est incomplet (léger échange d'ions $^+ \leftrightarrow Li^+$, échange d'ions $Mg^{2+} \leftrightarrow Li^+$ négligeable). Nous plaçons 0,26 iCl en position interfoliaire. Les ions de compensation sont cons- itués par les ions monovalents restants plus suffisamment de Mg^{2+} our amener la somme à 1,45 éq. g. Nous procédons de la même manière our les deux autres cas.

iCl

$$\left[Si_{5,70}\ Al_{1,69}\ (4H)_{0,61})\ (Fe^{2+}_{0,23}\ Fe^{3+}_{0,34}\ Mg_{5,30}\ Ti_{0,11}\ Cr_{0,02}\right.$$
$$\left.{}_{20,34}\ (OH)_{3,28}\ F_{0,38}\right]^{-1,45}(Li_{0,13}\ Na_{0,05}\ K_{0,64}\ Mg_{0,32})\ LiCl_{0,26}$$

Cl

$$[\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots]^{-1,45}(Na_{0,06}\ K_{1,04}\ Mg_{0,18})\ KCl_{0,55}$$

H_4Cl

$$[\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots]^{-1,45}(Na_{0,05}\ K_{0,73}\ NH_{4\,0,12}\ Mg_{0,28})\ NH_4Cl_{0,55}$$

- Points anguleux (250°C)

C'est le cas des complexes :

Interstratifié-(initialement-Mg)-LiCl
Interstratifié-(initialement-Li)-LiCl

Nous avons vu que, dans le premier cas, l'échange d'ions $Mg^{2+} \leftrightarrow Li^{+}$ est total.

Ces complexes ont été obtenus dans des conditions assez sévères : 250°C; pour cette raison, nous en avons effectué une analyse chimique totale dont les résultats sont consignés dans les tableaux IV-2 et 3.

Nous constatons, aux erreurs expérimentales près, que les rapports $\frac{Si^{4+}}{Al^{3+}}$ sont les mêmes que pour la vermiculite-Na ou l'interstratifié naturel.

	Vermiculite-Na	Interstratifié naturel	Interstratifié -(Mg)-LiCl	Interstratifié -(Li)-LiCl
Si^{4+}/Al^{3+}	3,35	3,38	3,40	3,39

Les formules structurales sont calculées de la même façon que celle de l'interstratifié naturel en admettant que la quantité $(Si^{4+} + Al^{3+})$ par maille est la même que pour la vermiculite-Na.

Mis à part le sel adsorbé, la charge des cations monovalents de compensation : 1,70, excède de 0,24 la charge négative provenant des substitutions tétraédriques et octaédriques (-1,46). Il faut admettre qu'il y a eu échange d'ions entre des ions hydrogène probablement tétraédriques et des ions lithium. Nous faisons donc apparaître des tétraèdres ne contenant plus que 3 H^{+}.

Les formules structurales sont les suivantes :

Interstratifié-(initialement-Mg)-LiCl

$$\left[(Si_{5,71}\ Al_{1,68}\ (4H)_{0,37}\ (3H)_{0,24})\ (Fe^{2+}_{0,27}\ Fe^{3+}_{0,29}\ Mg_{5,32}\ Ti_{0,10}\right.$$

$$\left.Cr_{0,02})\ O_{20,29}(OH)_{3,33}\ F_{0,38}\right]^{-1,70}(Li_{1,08}\ Na_{0,05}\ K_{0,57})\ LiCl_{0,53}$$

TABLEAU IV - 2

Résultats de l'analyse chimique du complexe interstratifié-(initialement-Mg)-LiCl

	Pourcentage des oxydes	Nombre de molécules-g d'oxyde (*)	Nombre d'ions-g Me^{n+} (*)	Nombre d'ions des divers éléments par maille
SiO_2	38,87	0,6469	0,6469	5,712
Al_2O_3	9,71	0,0952	0,1904	1,681
			Σ=0,8373	
TiO_2	0,94	0,0118	0,0118	0,104
Cr_2O_3	0,17	0,0011	0,0022	0,019
Fe_2O_3	2,67	0,0167	0,0334	0,295
FeO	2,23	0,0311	0,0311	0,274
MnO	0,00			
MgO	25,76	0,6388	0,6388	5,640
CaO	0,00			
Li_2O	1,83	0,0612	0,1224	1,081
Na_2O	0,17	0,0027	0,0054	0,048
K_2O	3,06	0,0325	0,0650	0,574
H_2O ± (perte à 1000°C)	12,96			
F	0,81	0,0425		0,376
P_2O_5	0,00			
CO_2	0,00			
LiCl	2,55	0,0601	0,0601	0,531
	101,73			
O = F	- 0,34			
Total	101,39			

(*) pour 100 g de minéral

TABLEAU IV-3

Résultats de l'analyse chimique du complexe interstratifié-(initialement-Li)-LiCl

	Pourcentage des oxydes	Nombre de molécules-g d'oxyde (*)	Nombre d'ions-g Me^{n+} (*)	Nombre d'ions des divers éléments par maille
SiO_2	40,15	0,6682	0,6682	5,708
Al_2O_3	10,05	0,0986	0,1972	1,685
			0,8654	
TiO_2	0,93	0,0117	0,0117	0,100
Cr_2O_3	0,17	0,0011	0,0022	0,019
Fe_2O_3	2,93	0,0183	0,0366	0,313
FeO	2,17	0,0302	0,0302	0,258
MnO	0,00			
MgO	25,38	0,6293	0,6293	5,377
CaO	0,00			
Li_2O	1,67	0,0560	0,1120	0,957
Na_2O	0,22	0,0036	0,0072	0,062
K_2O	4,60	0,0488	0,0976	0,834
H_2O^+ (perte à 1000°C)	10,36			
F	0,84	0,0440		0,375
P_2O_5	0,00			
CO_2	0,00			
LiCl	1,21	0,0285	0,0285	0,243
	100,68			
O = F	- 0,35			
Total	100,33			

(*) pour 100 g de minéral

Interstratifié-(initialement-Li)-LiCl

$$\left[(Si_{5,71}\ Al_{1,68}(4H)_{0,22}(3H)_{0,39})\ (Fe^{2+}_{0,26}\ Fe^{3+}_{0,31}\ Mg_{5,31}\ Ti_{0,10}\ Cr_{0,02})\ O_{20,31}\ (OH)_{3,31}\ F_{0,38}\right]^{-1,85}(Li_{0,96}\ Na_{0,06}\ K_{0,83})\ LiCl_{0,24}$$

En comparant ces formules à celle de l'interstratifié naturel, nous constatons que les minéraux n'ont pas été altérés par le traitement.

Il faut remarquer que la quantité d'ions magnésium provenant des impuretés n'est plus que de 0,07 ion-g par maille-g, soit 0,5% de $Mg(OH)_2$ pour le complexe obtenu à partir de l'interstratifié-Li. Rappelons que ce minéral avait été longtemps traité par une solution d'acétate de lithium.

Les formules structurales étant à présent établies, comparons le volume des ions interfoliaires à celui de l'espace disponible. A cet effet, rapportons le nombre de cavités hexagonales d'oxygènes au nombre de particules situées dans l'espace interfoliaire des feuillets vermiculite.

Nous avons vu, au cours de l'étude des complexes interstratifié-sel, par diffraction des rayons X, que les anions situés dans l'espace interfoliaire des feuillets vermiculite pouvaient s'appuyer sur 1 ou 2 cavités hexagonales (cf. page 85).

Nous examinerons d'abord les complexes obtenus à 20°C, puis ceux obtenus à 250°C.

b) Position géométrique du sel adsorbé dans l'espace interfoliaire

- Paliers (20°C)

Cas de l'interstratifié-LiCl

Une maille contient quatre cavités hexagonales d'oxygènes pour 1,45 éq. g d'ions interfoliaires. Les ions sodium inéchangeables sont supposés situés dans l'espace interfoliaire des feuillets mica.

La quantité de feuillets vermiculite par maille est proportionnelle au nombre d'ions échangeables, soit 0,76 éq.g. Le nombre de cavités hexagonales N correspondant à cette quantité de feuillets vermiculite est :

$$N = 4 \times \frac{0,76}{1,45} = 2,10.$$

Chaque particule peut occuper 1 ou au maximum 2 cavités. Plaçons d'abord les Cl^- puis les ions échangeables :

1) Hypothèse 1 : 1 Cl^- occupe une cavité, il reste :

$2,10 - 0,26 = 1,84$ cavité pour 0,39 Li^+ + 0,32 Mg^{2+}

Supposons que 1 Li^+ occupe x_1 cavités et 1 Mg^{2+} y_1 cavités. x_1 = 1 ou 2 et y_1 = 1 ou 2 avec $y_1 \geq x_1$ puisque le rayon ionique et la charge de Mg^{2+} sont supérieurs à ceux de Li^+.

Le rapport $\frac{y}{x}$ ne peut prendre que les valeurs 1 ou 2.

$0,39\ x_1 + 0,32\ y_1 = 1,84$ a) $y_1 = x_1$ $\begin{cases} x_{11} = 2,6 \\ y_{11} = 2,6 \end{cases}$

b) $y_1 = 2\ x_1$ $\begin{cases} x_{12} = 1,8 \\ y_{12} = 3,6 \end{cases}$

2) Hypothèse 2 : 1 Cl^- occupe deux cavités, il reste :

$2,10 - 0,52 = 1,58$ cavité pour 0,39 Li^+ et 0,32 Mg^{2+}

$0,39\ x_2 + 0,32\ y_2 = 1,58$ a) $y_2 = x_2$ $\begin{cases} x_{21} = 2,2 \\ y_{21} = 2,2 \end{cases}$

b) $y_2 = 2\ x_2$ $\begin{cases} x_{22} = 1,5 \\ y_{22} = 3,0 \end{cases}$

Ces résultats sont consignés dans le tableau IV-4. Il contient également ceux relatifs aux complexes interstratifié-KCl et -NH_4Cl obtenus par un calcul analogue.

TABLEAU IV-4

		Hypothèse 1				Hypothèse 2			
Interstratifié-	N	x_{11}	y_{11}	x_{12}	y_{12}	x_{21}	y_{21}	x_{22}	y_{22}
- LiCl	2,10	2,6	2,6	1,8	3,6	2,2	2,2	1,5	3,0
- KCl	1,79	1,2	1,2	1,0	2,0	-	-	-	-
- NH_4Cl	1,85	1,4	1,4	1,1	2,2	-	-	-	-

Les arrangements les plus probables sont ceux dont les valeurs de x et y sont égales ou légèrement supérieures à 1 ou 2.

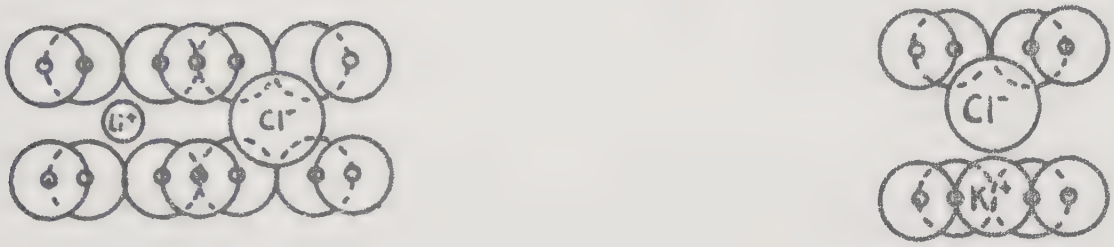
	Nombre de cavités par particule		
Interstratifié-LiCl	Cl^- : 2	Li^+ : 2	Mg^{2+} : 2
" -KCl	Cl^- : 1	K^+ : 1	Mg^{2+} : 2
" -NH_4Cl	Cl^- : 1	NH_4^+ : 1	Mg^{2+} : 2

Nous constatons qu'il existe effectivement un rapport entre le nombre d'ions et le nombre de cavités hexagonales disponibles. Dans les trois cas, on retrouve le même chiffre (2) pour les ions magnésium. Les résultats suggèrent que les dipôles Li-Cl d'une part, K-Cl et NH_4-Cl d'autre part se disposent entre les feuillets suivant le modèle (1) pour Li-Cl et (2) pour K-Cl et NH_4-Cl (figure IV-1). Les ions lithium et magnésium resteraient entre les feuillets alors que les ions potassium et ammonium " pénètreraient " dans les cavités hexagonales d'oxygènes. En effet, le rayon d'une telle cavité est égal à celui d'un oxygène soit 1,40 Å (L. Pauling 1960); le rayon de K^+ : 1,33 Å, est légèrement inférieur à celui de la cavité, celui de NH_4^+ légèrement supérieur : 1,48 Å.

Les résultats sont en accord avec l'étude par diffraction des rayons X (cf. page 85).

On aboutit à des conclusions semblables à celles de K. Wada.

Ces résultats suggèrent que l'ion lithium, associé à ses molécules d'eau d'hydratation, occupe un volume voisin de celui de l'ion chlorure dans l'espace interfoliaire.



modèle (1) modèle (2)

Figure IV-1 : Position de Li-Cl et K-Cl dans l'espace interfoliaire.

- Points auguleux (250°C)

Le calcul est identique au précédent, mais dans ce cas, il n'y a pas d'ions magnésium interfoliaires. En outre, l'hypothèse (2) n'est pas possible par suite du nombre élevé de particules. Les résultats sont les suivants :

	N	X
Interstratifié-(initialement-Mg)-LiCl	2,30	1,1
Interstratifié-(initialement-Li)-LiCl	1,56	1,1

Nous constatons que les dipôles Li-Cl se placent dans l'espace interfoliaire selon le modèle (2) (figure IV). Li^+ à 250°C se comporterait comme K^+ à 20°C, c'est-à-dire qu'il pénètrerait dans les cavités hexagonales des nappes d'oxygènes. Ceci provient de son état d'hydratation plus faible à 250°C qu'à 20°C.

En conclusion, pour les cas particuliers étudiés (paliers et points anguleux), les cations de compensation et les sels adsorbés forment une seule couche de particules entre les feuillets vermiculite.

Remarque

Nous avons vu que l'interstratifié, après contact avec une solution de NaCl de concentration variable, avait une teneur en ions monovalents de compensation inférieure ou égale à 220 M.E.G. Cette valeur correspond peut-être également à une certaine forme de saturation de l'espace interfoliaire.

Considérons le cas de l'interstratifié mis au contact de la solution de NaCl à 0,63 mole/l: il ne contient pas d'ions chlorure.

Teneur en ions monovalents	Na^+	K^+
en M.E.G	125	92
en éq. g par maille-g de minéral	0,95	0,71

La formule structurale est :

$$\left[Si_{5,70}\ Al_{1,69}\ (4H)_{0,40}(3H)_{0,21}\right)(Fe^{2+}_{0,23}\ Fe^{3+}_{0,34}\ Mg_{5,30}\ Ti_{0,11}\ Cr_{0,02}$$

$$O_{20,34}\ (OH)_{3,28}\ F_{0,38}\Big]^{-1,66}\ (Na_{0,95}\ K_{0,71})$$

Comme pour l'interstratifié naturel, admettons que 0,04 Na^+

fasse partie des feuillets mica.

Les feuillets vermiculite contiennent 1,93 cavité pour 0,91 Na^+, soit 2,1 cavités par Na^+. Nous avions trouvé un chiffre identique pour Li^+ et Mg^{++} (20°C).

On en conclut que, dans le cas de l'interstratifié mis au contact d'une solution de NaCl, il y a échange d'ions($Mg^{2+} \leftrightarrow Na^+$, $H^+ \leftrightarrow Na^+$) jusqu'à ce que l'espace interfoliaire soit saturé en ions sodium.

c) Loi de l'adsorption de sel

Nous avons vu que les feuillets vermiculite de l'interstratifié sont le siège de deux types d'adsorption:

1) une adsorption coulombienne de cations de compensation,
2) une adsorption de sel.

L'ensemble des particules forme probablement une couche dans le cas de sels tels que KCl.

On peut se demander si l'adsorption de sel peut être décrite par une équation du type Langmuir ou B.E.T. Il faut alors tenir compte du fait qu'une partie de la surface des feuillets est toujours occupée par les cations de compensation.

Nous allons établir une équation d'adsorption limitée à une couche en admettant que les hypothèses de S. Brunauer, P.H. Emmett et E. Teller (1938) relatives à l'adsorption de molécules de gaz par une paroi solide peuvent être transposées aux particules d'une solution.

On considère une quantité de minéral adsorbant, de surface spécifique bien définie, accessible aux cations et anions de la solution et admettant en chaque point une couche adsorbée.

On appelle :

s_t l'aire totale de l'adsorbant,
s_o l'aire recouverte par 0 cation adsorbé,
s_1 l'aire recouverte par les cations adsorbés dont :

- $s_{c.e.c.}$ pour les cations de la C.E.C.,
- s_a pour les cations du sel adsorbé.

$$s_t = s_o + s_{c.e.c.} + s_a \text{ avec } s_1 = s_{c.e.c.} + s_a$$

Lorsque l'équilibre est réalisé, chaque surface doit rester constante. Le taux d'adsorption sur la surface s_o :

$$a\left[f(c)\right]s_o$$

doit être égal au taux de désorption sur la surface s_a :

$$b\, s_a e^{-\frac{E}{RT}}$$

Dans ces expressions, R et T ont la signification habituelle, a, b, E sont des constantes dépendant à la fois de l'adsorbant et de l'adsorbat et f(c) est une fonction de la concentration c de la solution.

L'égalité fondamentale de la théorie B.E.T. qui exprime donc l'équilibre entre adsorption et désorption s'écrit :

$$a\left[f(c)\right]s_o = b\, s_a e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$s_o = \frac{b\, s_a e^{-\frac{E}{RT}}}{a\left[f(c)\right]}$$

Posons :

$$\frac{a}{b} e^{\frac{E}{RT}} = k$$

$$s_o = \frac{1}{k\left[f(c)\right]} (s_1 - s_{c.e.c.})$$

$$s_o = s_t - s_1$$

On en tire :

$$s_1 = \frac{s_{c.e.c.} + k\left[f(c)\right] s_t}{1 + k\left[f(c)\right]}$$

Le nombre moyen de cations adsorbés N (cations de compensation + cations du sel adsorbé) à la concentration C de la solution est :

$$\frac{N}{N_m} = \frac{1 \times s_1}{s_t} = \frac{\left(\frac{s_{c.e.c.}}{s_t}\right) + k\left[f(c)\right]}{1 + k\left[f(c)\right]} = \frac{\frac{N_{c.e.c.}}{N_m} + k\left[f(c)\right]}{1 + k\left[f(c)\right]}$$

$N_{c.e.c.}$ est la capacité d'échange de cations et N_m le nombre de cations nécessaire pour établir sur le minéral une couche complète.

Il reste à déterminer la fonction f(c). Elle doit satisfaire à deux conditions :

$$C = 0 \quad N = N_{c.e.c.} \quad \left(1 - \frac{N_{c.e.c.}}{N_m}\right) k\left[f(0)\right] = 0 \quad f(0) = 0$$

$$C = C_o \quad N = N_m \qquad \left(1 - \frac{N_{c.e.c.}}{N_m}\right) \frac{1}{k\left[f(C_o)\right]} = 0 \quad \frac{1}{f(C_o)} = 0$$

La fonction la plus simple qui réponde à ces conditions est :

$$f(c) = \frac{C}{C_o - C}$$

$$\frac{N}{N_m} = \frac{\left(\frac{N_{c.e.c.}}{N_m}\right) + k\left(\frac{C}{C_o - C}\right)}{1 + k\left(\frac{C}{C_o - C}\right)}$$

soit : $$\frac{N}{N_m} = \frac{(\frac{N_{c.e.c.}}{N_m})(1 - x) + kx}{1 + (k - 1)x} \quad (1) \text{ en posant } \frac{C}{C_o} = x$$

$$\text{Si } N_{c.e.c.} = 0 \quad \frac{N}{N_m} = \frac{kx}{1 + (k - 1)x} \quad (2)$$

L'équation (2) est très voisine de celle de Langmuir, mais plus satisfaisante, puisqu'à saturation, c'est-à-dire pour $x = 1$, $N = N_m$. Elle est identique à celle déterminée par R. Dellyes (1963).

Il est plus commode de mettre l'expression (1) sous la forme :

$$\frac{x + \frac{N_{c.e.c.}}{k N_m}(1 - x)}{N} = \frac{1}{kN_m} + \frac{k - 1}{kN_m} x$$

Pour pouvoir représenter la fonction $(\frac{x}{N}) = f(x)$, il faut négliger le terme $\frac{N_{c.e.c.}}{kN_m}(1 - x)$ devant x .

Or : $k>1$ puisqu'il y a adsorption))) $\frac{N_{c.e.c.}}{N_m} < 1$))) $\frac{N_{c.e.c.}}{kN_m} < 1$

Le terme est d'autant plus négligeable que x est plus proche de 1.

Remplaçons x par $\frac{C}{Co}$:

$$\frac{C + \frac{N_{c.e.c.}}{kN_m}(Co-C)}{N} = \frac{Co}{kN_m} + \frac{k - 1}{kN_m} C$$

en négligeant $\frac{N_{c.e.c.}}{kN_m}(Co - C)$

$$\frac{C}{N} = \frac{Co}{kN_m} + \frac{k - 1}{kN_m} C \quad (3)$$

Voyons à présent si l'adsorption des sels de potassium (pour lesquels le phénomène est apparemment le plus régulier) suit une loi de ce type.

N est égal à la somme de la capacité d'échange de cations du minéral initial (85 M.E.G) et de la teneur en sel.

Les courbes de la figure IV-2 représentent la fonction $(\frac{C}{N}) = f(c)$ pour les trois sels : KCl, KBr et KI. Pour chacun d'eux, nous pouvons faire passer par les points obtenus deux droites d'équation :

$$(\frac{C}{N}) = a + bc \quad (3').$$

Il semble donc que l'équation (3) soit applicable à notre cas et qu'il y ait deux types d'adsorption.

En comparant (3) et (3')

$$a = \frac{Co}{kN_m} \text{ et } b = \frac{k - 1}{kN_m}$$

Calculons N_m et k à partir des valeurs a et b mesurées sur la figure.

$$N_m = \frac{1}{\frac{a}{Co} + b} \qquad k = \frac{\frac{a}{Co} + b}{\frac{a}{Co}}$$

Pour chaque droite, on prend comme valeur de Co (concentration de la solution de saturation correspondante) l'abscisse du point anguleux supérieur.

Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau IV-5.

Pour chaque sel, nous trouvons deux adsorptions de type différent. A chacune correspond une teneur maximum en sel : $(N_m - N_{c.e.c.})$, et une constante k.

Essayons d'apprécier l'erreur effectuée en négligeant le terme $\frac{N_{c.e.c.}}{kN_m}(Co-C)$ par rapport à C. A cet effet, considérons par exemple le cas de KCl. Pour chaque droite, le point le plus défavorable correspond à la valeur de C la plus faible.

$$C = 0,63 \qquad \frac{N_{c.e.c.}}{kN_m}\cdot(Co-C) = 0,18 \longrightarrow 29\%$$
$$C = 3,13 \qquad = 0,28 \longrightarrow 9\%$$

Ces valeurs montrent que les résultats obtenus sont très

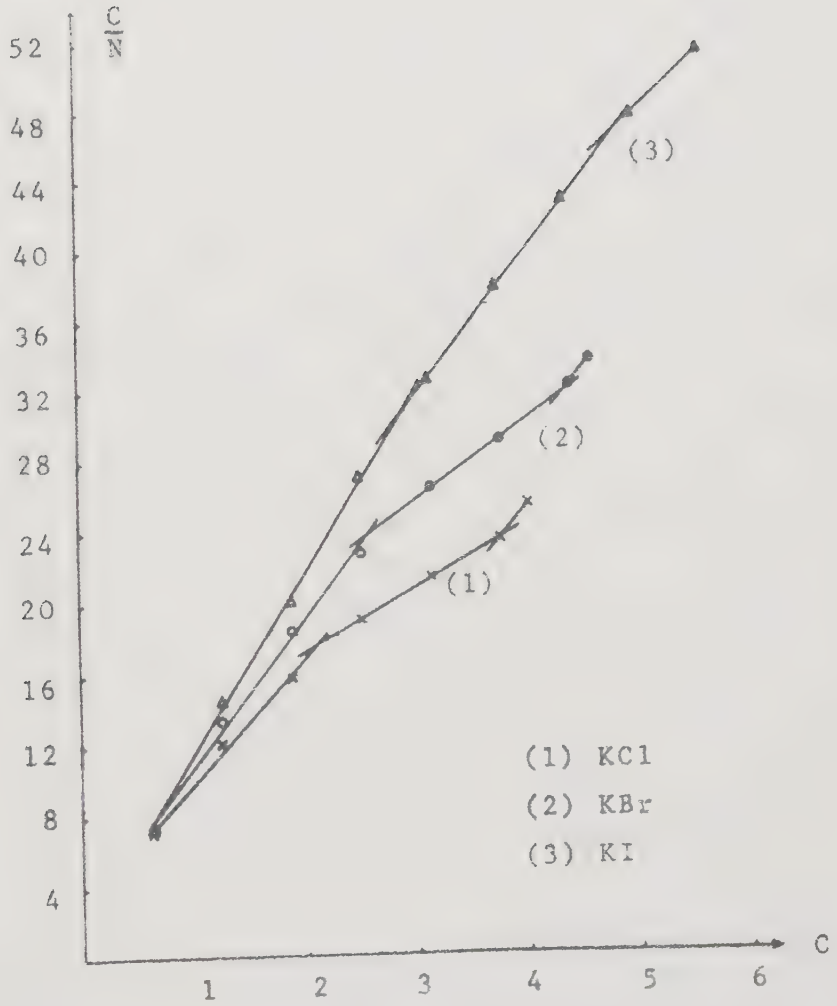


Figure IV-2 : Isothermes d'adsorption de l'interstratifié-Mg

approximatifs, surtout dans le premier cas.

TABLEAU IV-5

Sel		a	b	Co en moles/1	N_m en M.E.G	$N_m - N_{c.e.c.}$ en M.E.G	k
KCl	1ère droite	3,0	7,01	2,13	119	34	6,0
	2ème droite	10,0	3,66	3,75	158	73	2,4
KBr	1ère droite	2,6	8,40	2,54	106	21	9,2
	2ème droite	12,2	4,65	4,30	134	49	2,6
KI	1ère droite	1,3	10,18	2,88	94	9	23
	2ème droite	6,8	8,32	4,84	103	18	6,9

Pour KCl, la valeur $N_m - N_{c.e.c.}$: 73 M.E.G, correspond à la teneur maximum en sel de l'interstratifié (cf. figure II-2). Il est étonnant de constater que la première valeur : 34 M.E.G, correspond à l'ordonnée du palier observé pour LiCl. Cela voudrait dire que KCl se place entre les feuillets d'après le modèle (1) ou (2) suivant que C est inférieur ou supérieur à 2,1 moles/l (solution voisine de la demi-saturation). En fait, on passe probablement d'une forme à l'autre au fur et à mesure que C augmente. D'ailleurs, si on se reporte à la figure II-? représentant la teneur en ions chlorure de l'interstratifié-initialement-Mg après contact avec une solution de KCl ou NH_4Cl, il semble y avoir un décrochage des courbes aux environs de 30 M.E.G .

En conclusion, l'adsorption de sel par l'interstratifié suit une loi identique à celle de l'adsorption de gaz par une surface solide. On peut en déduire que la liaison : sel adsorbé- feuillets vermiculite,est probablement assurée par des forces du type forces de Van der Waals.

On peut dire que les complexes vermiculite-KCl ou -KBr sont des clathrates, c'est-à-dire que les molécules de sel sont piégées par une structure formée par d'autres molécules.

Nous arrivons aux mêmes conclusions que K. Wada au sujet de l'adsorption de sel.

Les feuillets vermiculite présentent une adsorption coulombienne (cations de compensation) et une adsorption non coulombienne (cations et anions) comme les phyllites T.O. .

CHAPITRE V

ESSAI DE TRANSFORMATION VERMICULITE-MICA PAR REDUCTION

Nous avons transformé l'interstratifié mica-vermiculite en vermiculite. On peut se demander si la transformation vermiculite-mica est possible.

Pour l'effectuer, il faut échanger les ions sodium par des ions potassium et réduire le fer(III) en fer(II). Si l'échange d'ions ne présente pas de difficulté, la réduction paraît délicate. En effet, elle est subordonnée à la pénétration du réactif réducteur dans le milieu interfoliaire. Nous utilisons la vermiculite sous forme de paillettes pour être dans des conditions similaires à la réaction d'oxydation. Ces paillettes doivent être gonflées pour permettre la pénétration des réactifs.

A) PLAN DE L'ETUDE

Nous étudierons successivement :

- Les possibilités d'obtention de vermiculite-réduite-M ($M^+ = K^+$, NH_4^+, Na^+, Li^+) à partir de vermiculite-Na gonflée.

Nous examinerons en premier lieu l'action de différentes solutions réductrices susceptibles de réagir sur la vermiculite-Na

gonflée au cours de l'échange d'ions $Na^+ \leftrightarrow K^+$, puis l'obtention des différentes vermiculites.

- La possibilité d'obtention de vermiculite-réduite-K à partir de vermiculite-K gonflée.
- Les propriétés des vermiculites-réduites obtenues.

Nous tenterons, enfin, d'établir la formule structurale de la vermiculite-réduite-K.

Ces résultats ont été partiellement publiés (P. Mey et R. Le Dred 1967, 1) et 2),).

B) MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire est décrit en choisissant comme exemple la réduction de la vermiculite-Na par une solution d'hydroxylamine en présence d'ions potassium. Pour tous les autres cas, un mode opératoire semblable est appliqué.

On introduit dans un erlenmeyer de 100 ml :

- 15 g de vermiculite-Na gonflée,
- 100 ml d'une solution d'hydroxylamine et de chlorure de potassium ($[NH_2OH]$ = 1 mole/l, $[K^+]$ = 1,2 ion-g/l) de pH compris entre 2 et 12 (l'expérience montre que pour des valeurs du pH inférieures à 2 ou supérieures à 12, la vermiculite est altérée).

Le mélange, agité périodiquement, est chauffé pendant 3 jours à 80°C. La solution est changée chaque jour.

Après traitement, la vermiculite est lavée par une solution de sulfite de potassium $\frac{M}{20}$ fraîchement préparée (pH = 6), puis mise au contact de 100 ml de cette même solution à 80°C, renouvelée chaque jour jusqu'à absence d'hydroxylamine. Après 2 contacts supplémentaires, la vermiculite est lavée à l'eau distillée. Au bout de 3 contacts de 24 heures à 20°C, on ne détecte plus la présence d'ions sulfite dans l'eau.

gonflée au cours de l'échange d'ions $Na^+ \leftrightarrow K^+$, puis l'obtention des différentes vermiculites.

- La possibilité d'obtention de vermiculite-réduite-K à partir de vermiculite-K gonflée.
- Les propriétés des vermiculites-réduites obtenues.

Nous tenterons, enfin, d'établir la formule structurale de la vermiculite-réduite-K.

Ces résultats ont été partiellement publiés (R. Wey et R. Le Dred 1967, 1) et 2),).

B) MODE OPERATOIRE

Le mode opératoire est décrit en choisissant comme exemple la réduction de la vermiculite-Na par une solution d'hydroxylamine en présence d'ions potassium. Pour tous les autres cas, un mode opératoire semblable est appliqué.

On introduit dans un erlenmeyer de 100 ml :

- 15 g de vermiculite-Na gonflée,
- 100 ml d'une solution d'hydroxylamine et de chlorure de potassium ($[NH_2OH]$ = 1 mole/l, $[K^+]$ = 1,2 ion-g/l) de pH compris entre 2 et 12 (l'expérience montre que pour des valeurs du pH inférieures à 2 ou supérieures à 12, la vermiculite est altérée).

Le mélange, agité périodiquement, est chauffé pendant 3 jours à 80°C. La solution est changée chaque jour.

Après traitement, la vermiculite est lavée par une solution de sulfite de potassium $\sim\frac{M}{20}$ fraîchement préparée (pH = 6), puis mise au contact de 100 ml de cette même solution à 80°C, renouvelée chaque jour jusqu'à absence d'hydroxylamine. Après 2 contacts supplémentaires, la vermiculite est lavée à l'eau distillée. Au bout de 3 contacts de 24 heures à 20°C, on ne détecte plus la présence d'ions sulfite dans l'eau.

Après un dernier rinçage de 24 heures à l'eau distillée, la vermiculite est séchée dans un dessiccateur sous vide à 40°C.
Remarque : La solution de rinçage utilisée après le traitement réducteur contient du sulfite de potassium $\frac{M}{20}$. Ce réactif réducteur a pour but d'éviter une réoxydation de la vermiculite au cours des rinçages effectués à 80°C.

C) RESULTATS EXPERIMENTAUX

I) POSSIBILITE D'OBTENTION DE VERMICULITE-REDUITE-M ($M^+ = K^+$, NH_4^+, Na^+, Li^+) A PARTIR DE VERMICULITE-Na GONFLEE

a) Réduction en présence d'ions potassium et ammonium

- Réduction en présence d'ions potassium

Les courbes de la figure V-1 représentent les variations de la teneur en réducteur de la vermiculite-initialement-Na après traitement à 80°C par diverses solutions réductrices (NH_2OH, NH_2NH_2, SO_3^{--}, I^-) de pH variable, en présence d'ions potassium.

Comme dans les chapitres précédents, les teneurs sont exprimées en M.E.G.

Les pH, dont les valeurs sont indiquées en abscisse, sont mesurés avant traitement. Ils diffèrent de moins de 0,5 unité des mesures effectuées après traitement, sauf pour les solutions d'iodure de potassium de pH compris entre 8 et 10 pour lesquelles la différence peut atteindre 1,5 unité. Nous verrons, d'ailleurs, que la réaction a probablement lieu dès le début de la mise en contact vermiculite-solution.

La teneur en réducteur de la vermiculite dépend de la nature du réducteur et suit l'ordre :

$$NH_2OH > NH_2NH_2 > SO_3^{--} > I^-$$

(1) $[NH_2OH]$ = 1 mole/l $[K^+]$ = 1,2 iong/l
(2) $[NH_2NH_2]$ = 0,5 mole/l $[K^+]$ = 1,2 iong/l
(3) $[SO_3^{--}]$ = 0,5 iong/l $[K^+]$ = ∿ 1 iong/l
(4) $[I^-]$ = 1 iong/l $[K^+]$ = ∿ 1 iong/l

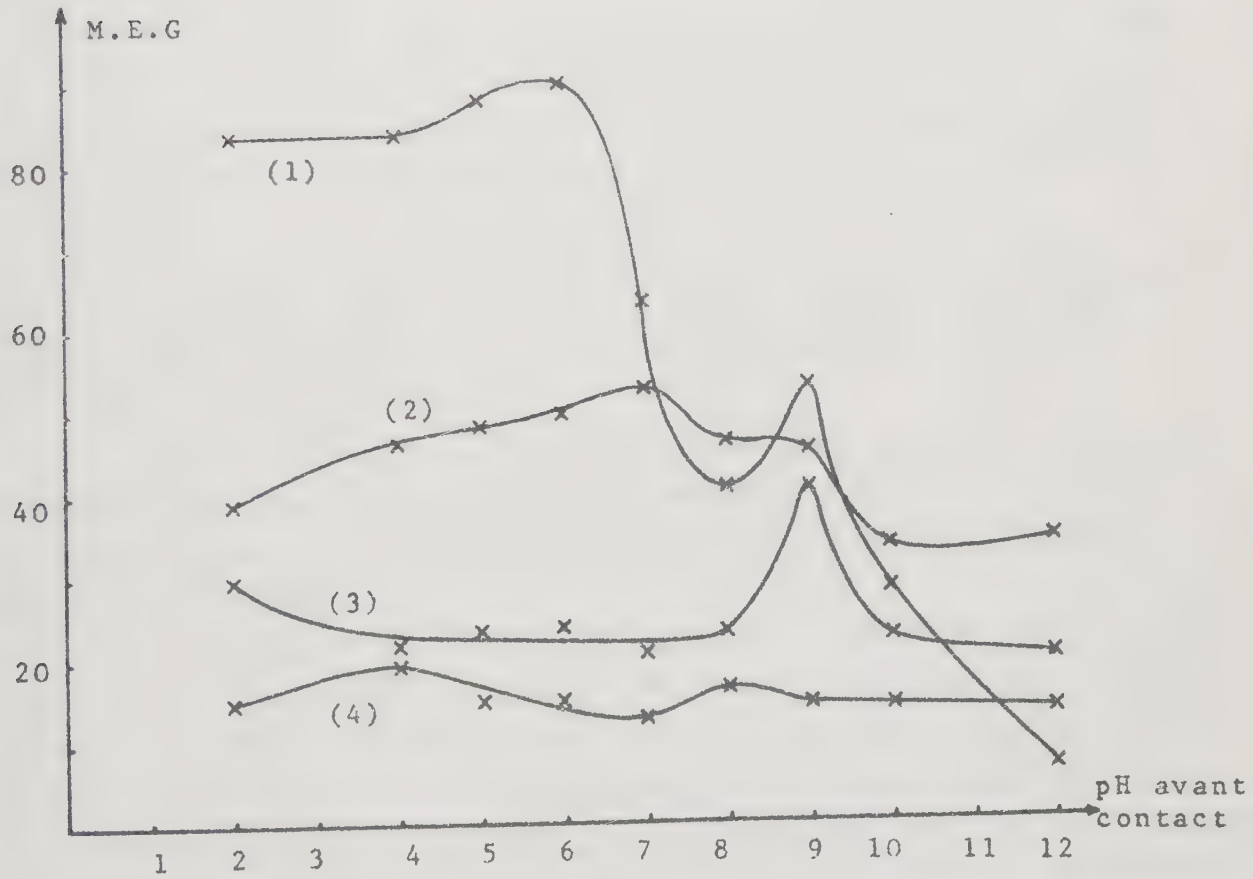


Figure V-1 : Teneur en réducteur de la vermiculite-initialement -Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution réductrice de pH variable, en présence de K^+.

Les valeurs maxima sont les suivantes :

I^- : 19 M.E.G à pH 4

SO_3^{--} : 40 " " 9

NH_2NH_2 : 53 " " 7

NH_2OH : 90 " " 6

Nous allons examiner de plus près le cas de l'hydroxylamine qui semble être le réducteur le plus intéressant (figure V-2). La teneur en réducteur varie peu pour des valeurs du pH comprises entre 2 et 6. La teneur en ion ammonium est faible : elle est au maximum de 4 M.E.G, ce qui correspond à 2% de la teneur initiale en ions sodium. Les ions ammonium fixés par le minéral peuvent avoir deux origines :

1) un échange d'ions $Na^+ \leftrightarrow NH_4^+$ au cours du traitement réducteur, les ions ammonium provenant d'une décomposition de l'hydroxylamine en solution,

2) une adsorption de NH_2OH ou NH_3OH^+ au cours du traitement réducteur, qui subissent une décomposition partielle plus ou moins importante en ions ammonium au cours de l'attaque sulfurique précédant le dosage.

Un dosage d'azote total, dont les résultats seront exposés plus loin (page 168), montre que s'il y a adsorption d'hydroxylamine, celle-ci n'entre que pour une très faible part dans la teneur en réducteur. On en conclut que la teneur en réducteur du minéral provient d'une réduction de certains éléments de la structure.

Les résultats de la figure V-3 sont obtenus en effectuant la réduction au pH le plus favorable (pH = 6), en fonction de la concentration en hydroxylamine de la solution ($\left[K^+\right]$ = 1,2 ion-g/l).

La teneur en réducteur atteint un palier très net à partir de $\left[NH_2OH + NH_3OH^+\right]$ = 0,75 mole/l. La quantité d'ions ammonium fixée augmente légèrement avec la concentration en hydroxylamine de la solution.

En ajoutant du chlorure de potassium à la solution réduc-

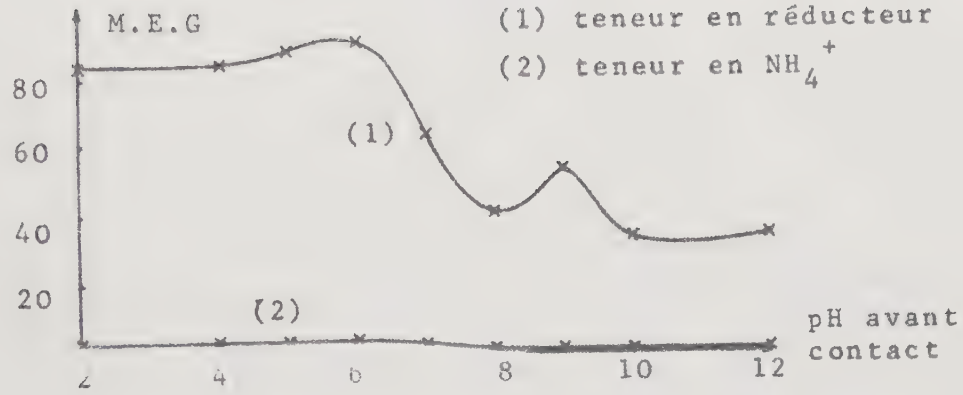


Figure V-2 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/l) de pH variable, en présence de K^+ (1,2 iong/l).

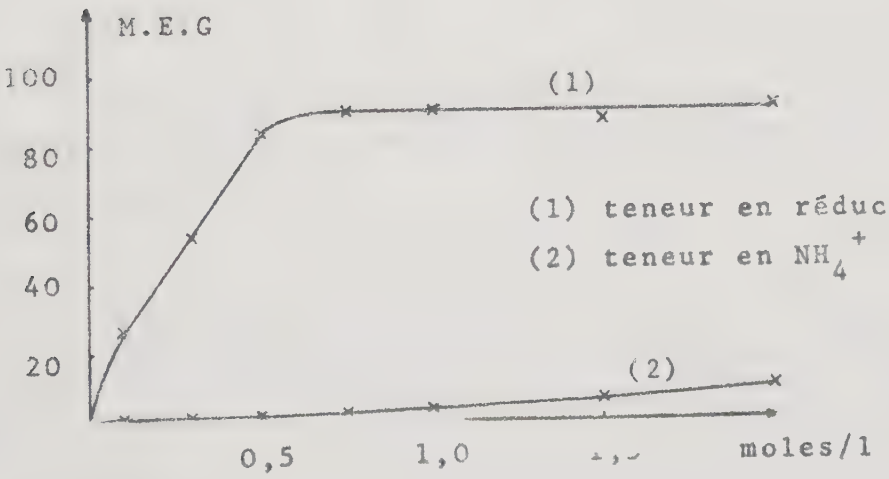


Figure V-3 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH de concentration variable à pH 6, en présence de K^+ (1,2 iong/l).

trice (figure V-4), la teneur en réducteur du minéral diminue : les ions potassium en grande quantité gênent la réaction.

Un traitement de un jour à 80°C par la solution réductrice est suffisant pour obtenir la teneur maximum en réducteur (tableau V-1).

TABLEAU V-1

Vermiculite-initialement-Na après 1,2 ou 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution réductrice de NH_2OH (1 mole/1) à pH 6, en présence d'ions K^+ (1,2 ion-g/1).

Nombre de traitements réducteurs de 1 jour	Teneurs exprimées en M.E.G			
	Réducteur	NH_4^+	Na^+	K^+
1	92	8	6	180
2	88	6	5	180
3	90	4	5	177

Une température d'au moins 40°C est nécessaire pour obtenir la teneur maximum en réducteur après trois traitements de un jour (tableau V-2).

TABLEAU V-2

Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à différentes températures par une solution réductrice de NH_2OH (1 mole/1) à pH 6, en présence d'ions K^+ (1,2 ion-g/1).

Température °C	Teneurs exprimées en M.E.G			
	Réducteur	NH_4^+	Na^+	K^+
20	79	8	4	177
40	90	4	5	179
60	87	5	5	180
80	90	4	5	177

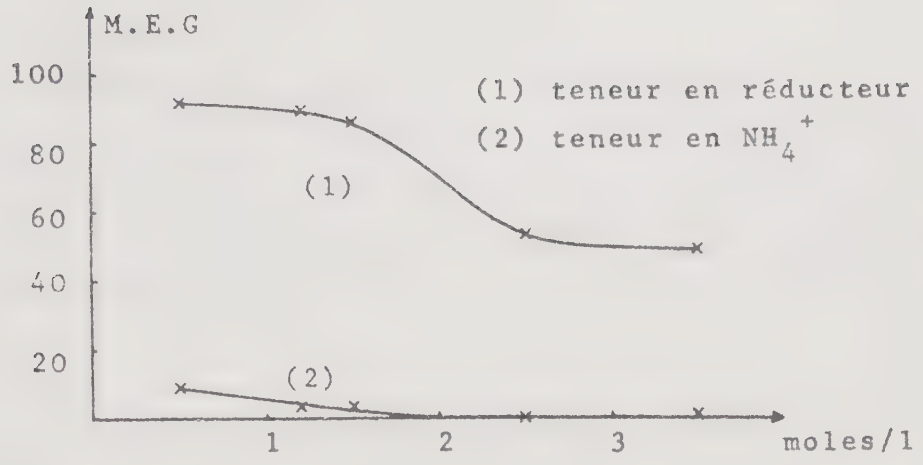


Figure V-4 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/1) et de KCl de concentration variable (pH 6).

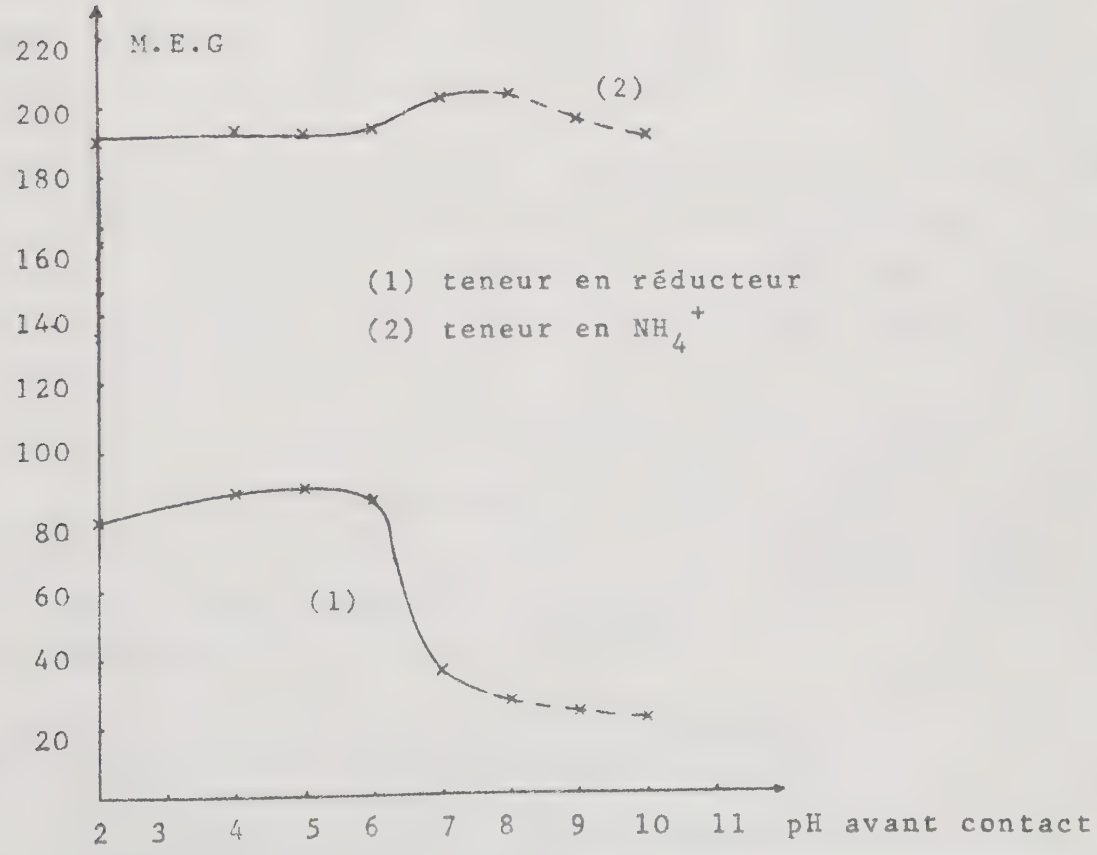


Figure V-5 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/1) de pH variable, en présence de NH_4^+ (1,2 iong/1).

Ces tableaux montrent qu'au cours de la réduction, il y a échange d'ions $Na^+ \leftrightarrow K^+$.

- Réduction en présence d'ions ammonium

Les résultats (figure V-5) sont analogues à ceux obtenus précédemment. La teneur en réducteur est maximum à pH 5 (89 M.E.G) et varie peu dans l'intervalle de pH 2-6. Il est normal que la teneur en ions ammonium soit élevée; elle provient de l'échange d'ions $Na^+ \leftrightarrow NH_4^+$.

- Interprétation des résultats

Il est donc possible d'obtenir une vermiculite-réduite-K ou $-NH_4$. Le réducteur qui entraîne le taux de réduction le plus élevé est l'hydroxylamine. Ce n'est pas étonnant : l'hydroxylamine est un réducteur cationique et la surface des feuillets est chargée négativement. Il agit en milieu acide et plutôt à chaud (t>40°C).

Par la suite, nous nous limiterons à l'utilisation de ce réactif.

A la mise en contact de la vermiculite-Na et de la solution réductrice, il y a échange d'ions $Na^+ \leftrightarrow K^+$ et probablement $Na^+ \leftrightarrow NH_3OH^+$, bien qu'après traitement, il ne reste pas d'ions hydroxylammonium fixés, à part peut-être des traces. Deux explications sont possibles :

1) NH_3OH^+ est échangeable par K^+ ou NH_4^+,

2) NH_3OH^+ possède les mêmes propriétés que K^+ et NH_4^+ au point de vue échange d'ions, c'est-à-dire que NH_3OH^+, K^+ et NH_4^+ ne sont pas échangeables entre eux. L'hydroxylamine fixée est alors décomposée au cours du traitement.

b) Réduction en présence d'ions sodium ou lithium

- Réduction en présence d'ions sodium

Il apparaît une différence importante par rapport aux deux

cas précédents (figure V-6). Si la teneur en réducteur du minéral est toujours maximum à pH 6 : 75 M.E.G, elle est au contraire très faible à pH<4. Sa teneur en ions ammonium est en général importante, alors qu'elle était pratiquement négligeable après réduction en présence d'ions potassium.

Il faut remarquer que les deux courbes présentent une allure identique : leur maximum (75 M.E.G pour le réducteur, 169 M.E.G pour les ions ammonium) se situe entre pH 6 et 7. La valeur maximum de la teneur en ions ammonium fixés est proche de celle de la vermiculite-NH_4 (192 M.E.G). Il y a échange d'ions entre les ions sodium de la vermiculite et les ions ammonium provenant de la décomposition de l'hydroxylamine.

Remarque - Le dosage de l'azote ammoniacal a été effectué par distillation de NH_3 après attaque sulfurique du minéral. Il est évident que si ce dernier contient de l'hydroxylamine sous forme de NH_2OH ou NH_3OH^+, elle sera plus ou moins décomposée, au cours de l'attaque, en ions ammonium, qui s'ajouteront à ceux du minéral. De la teneur maximum en réducteur du minéral (75 M.E.G), on peut déduire sa teneur maximum en hydroxylamine : 26 m.moles (dans les conditions de dosage du réducteur, 1 mole NH_2OH correspond à 2,9 éq. g de réducteur).

Supposons que la décomposition de l'hydroxylamine en ammoniac au cours de l'attaque sulfurique soit quantitative, 26 M.E.G de NH_4^+, soit 16% de la teneur en ions ammonium mesurée, proviendraient de cette décomposition. On voit bien que l'azote ammoniacal provient pour sa plus grande part d'ions ammonium fixés par le minéral au cours de la réduction.

Cette décomposition est le résultat de deux réactions simultanées (Pascal 1956,1):

$$1)\ 3\ NH_2OH \rightarrow N_2 + NH_3 + 3\ H_2O$$

$$2)\ 4\ NH_2OH \rightarrow N_2O + 2\ NH_3 + 3\ H_2O.$$

La réaction (1) est favorisée en solution neutre ou alcaline, la réaction (2) est prédominante en milieu acide.

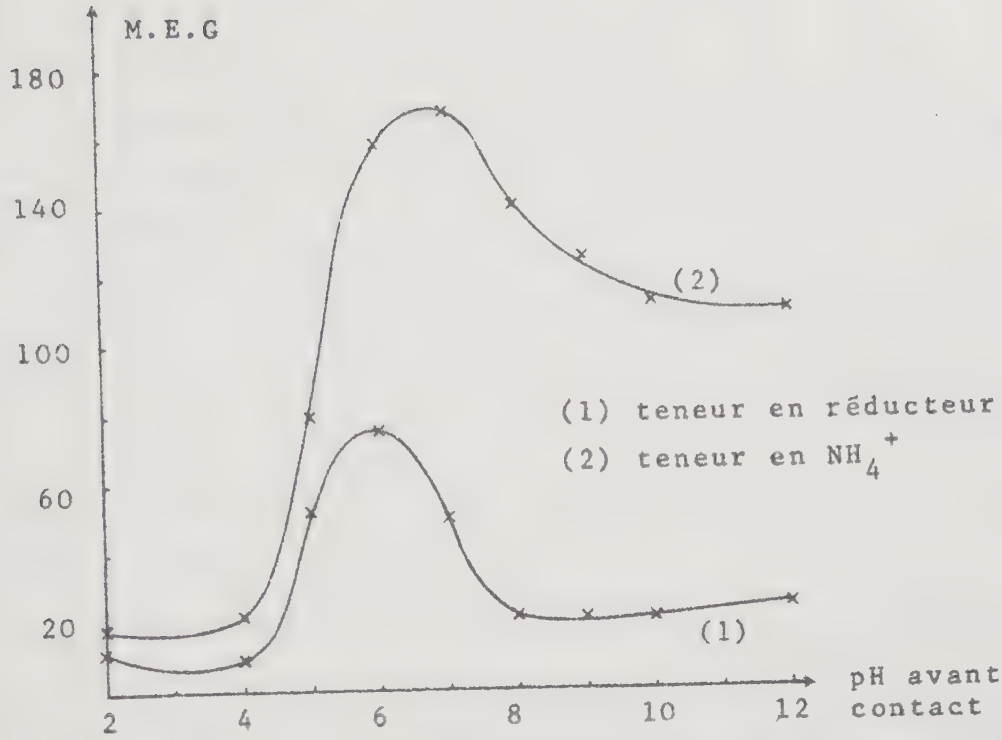


Figure V-6 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/1) de pH variable, en présence de Na^+ (1,2 iong/1).

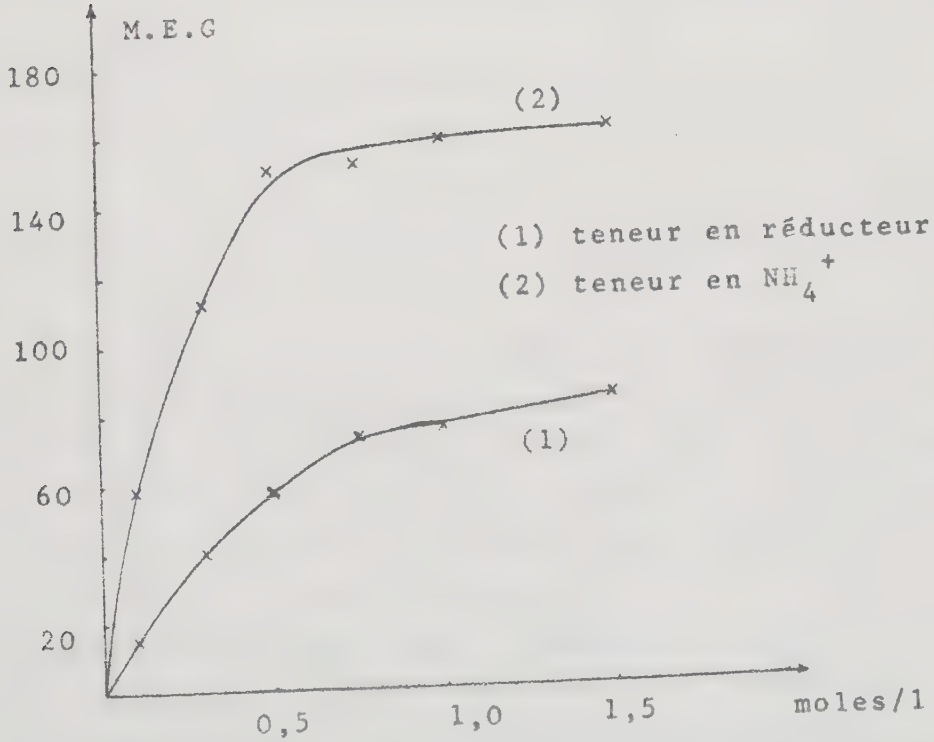


Figure V-7 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH de concentration variable à pH 6, en présence de Na^+ (1,2 iong/1).

De la teneur en ions ammonium de la vermiculite, on peut déduire que la décomposition, faible en milieu acide, augmente fortement avec le pH.

Les résultats de la figure V-7 montrent que la teneur en réducteur du minéral tend vers une limite lorsque la concentration en hydroxylamine de la solution de pH 6 augmente, soit 84 M.E.G pour $[NH_2OH]$ = 1,5 mole/l, valeur très voisine de la teneur maximum en réducteur des deux cas précédents.

Pour essayer d'obtenir une vermiculite-réduite-Na par traitement à l'hydroxylamine, on peut :

soit effectuer la réduction en présence de beaucoup d'ions sodium,

soit échanger les ions ammonium par des ions sodium, après réduction.

1) Réduction en présence de beaucoup d'ions sodium (Figure V-8)

Du chlorure de sodium est ajouté à la solution réductrice.

Le rapport $\frac{[Na^+]}{[NH_2OH + NH_3OH^+]}$ varie de 0,5 à 4,5.

Il y a effectivement diminution de la teneur en ions ammonium, mais aussi diminution de la teneur en réducteur.

2) Echange d'ions après réduction (figure V-9)

Dans une première série d'essais (A), le lavage est effectué par une solution de Na_2SO_3 $\frac{N}{20}$ de pH variable. Dans une deuxième série d'essais (B), 2,5 moles de NaCl/l sont ajoutés à la solution de lavage. La vermiculite-réduite-Na, NH_4 utilisée a une teneur de 76 M.E.G en réducteur et 159 M.E.G en ions ammonium.

On constate également une diminution des teneurs en ions ammonium et en réducteur, diminution d'autant plus forte que le pH est plus faible ou que la concentration en ions sodium est plus élevée.

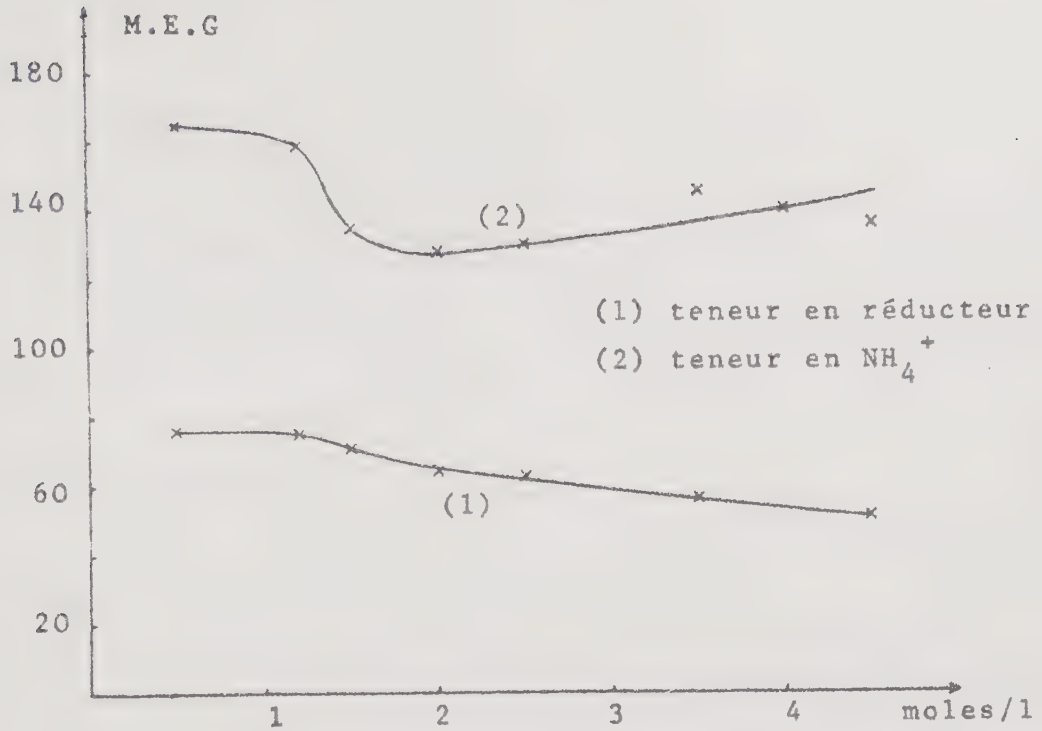


Figure V-8 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/1) et de NaCl de concentration variable à pH 6 .

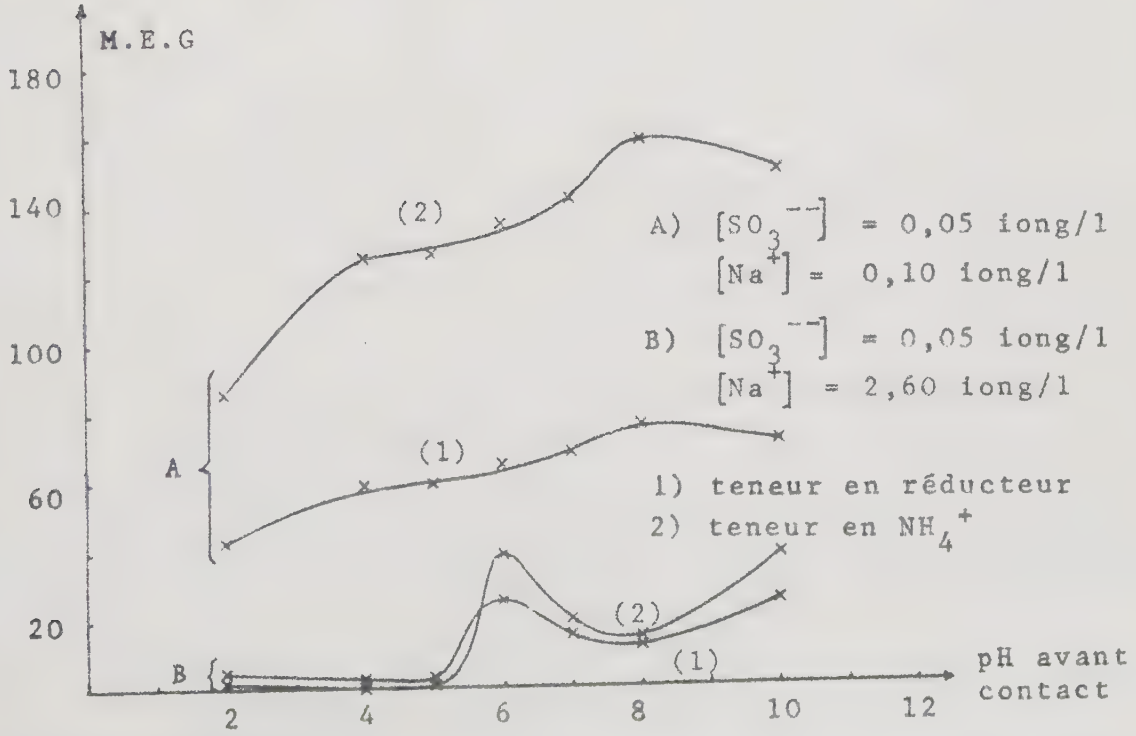


Figure V-9 : Vermiculite-initialement réduite-Na, NH_4 (Réd. : 76 M.E.G, NH_4^+ : 159 M.E.G) après 2 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de Na_2SO_3 et de NaCl de pH variable .

- Réduction en présence d'ions lithium

Les résultats sont représentés sur les figures V-10 et 11. Ils sont semblables à ceux obtenus par réduction en présence d'ions sodium et appellent les mêmes remarques.

La teneur maximum de la vermiculite en réducteur est de 93 M.E.G à pH 6 et en ions ammonium de 198 M.E.G à pH 7.

- Interprétation des résultats

1) La teneur en réducteur est liée à la réduction d'éléments constitutifs de la structure.

La vermiculite-Na mise au contact d'une solution d'hydroxylamine et de chlorure de sodium ou de lithium acquiert une certaine teneur en réducteur (maximum à pH 6) et échange une partie de ses ions sodium par des ions ammonium issus de la décomposition de l'hydroxylamine.

En observant les courbes, on remarque que la teneur en réducteur semble étroitement liée à la teneur en ions ammonium. En effet, la figure V-12 montre que pour des pH compris entre 2 et 5, en dehors du maximum de réduction, la teneur en réducteur est proportionnelle à la teneur en ions ammonium.

On peut supposer la réduction d'éléments constitutifs de la structure ou alors l'adsorption d'hydroxylamine, sous quelque forme que ce soit, par la vermiculite; la deuxième hypothèse est facilement réfutable. La teneur en réducteur devrait être proportionnelle à la concentration en hydroxylamine de la solution. Apparemment, il n'en est rien, la vermiculite est d'autant plus réductrice qu'elle a fixé plus d'ions ammonium formés aux dépens de l'hydroxylamine. Les vermiculites les plus réductrices sont en équilibre avec les solutions contenant le plus d'ions ammonium donc le moins d'ions hydroxylammonium.

2) La teneur en réducteur est liée à la fixation d'ions potassium ou ammonium.

Nous avons constaté que la teneur en réducteur de la vermi-

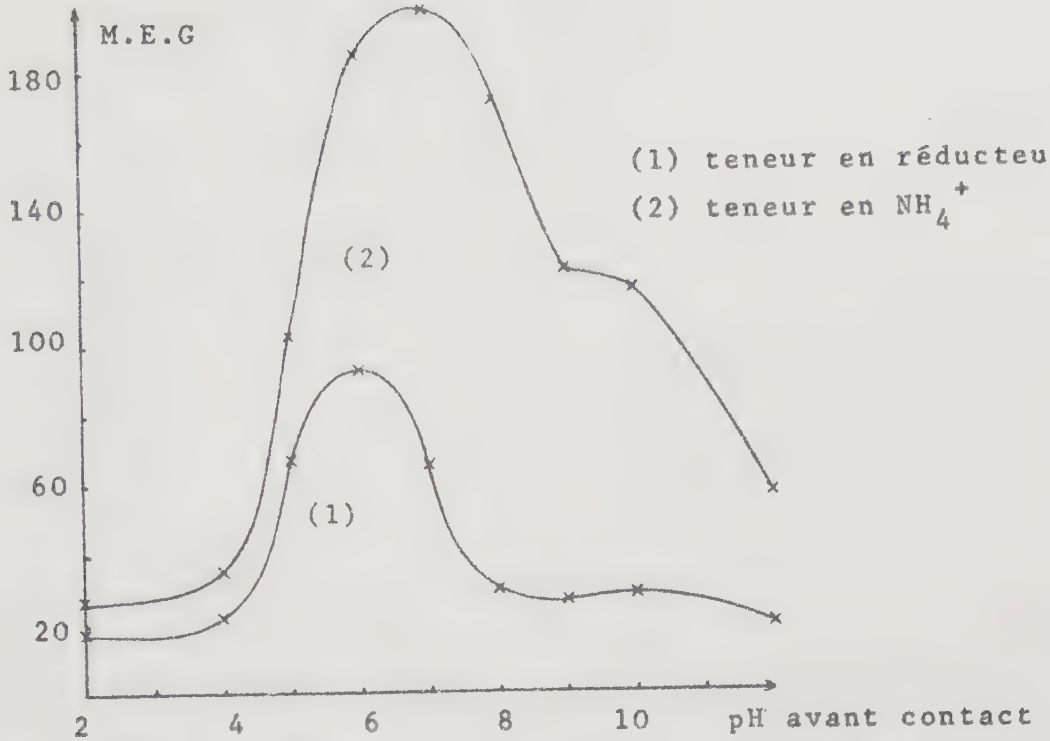


Figure V-10 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/1) de pH variable, en présence de Li^+ (1,2 iong/1).

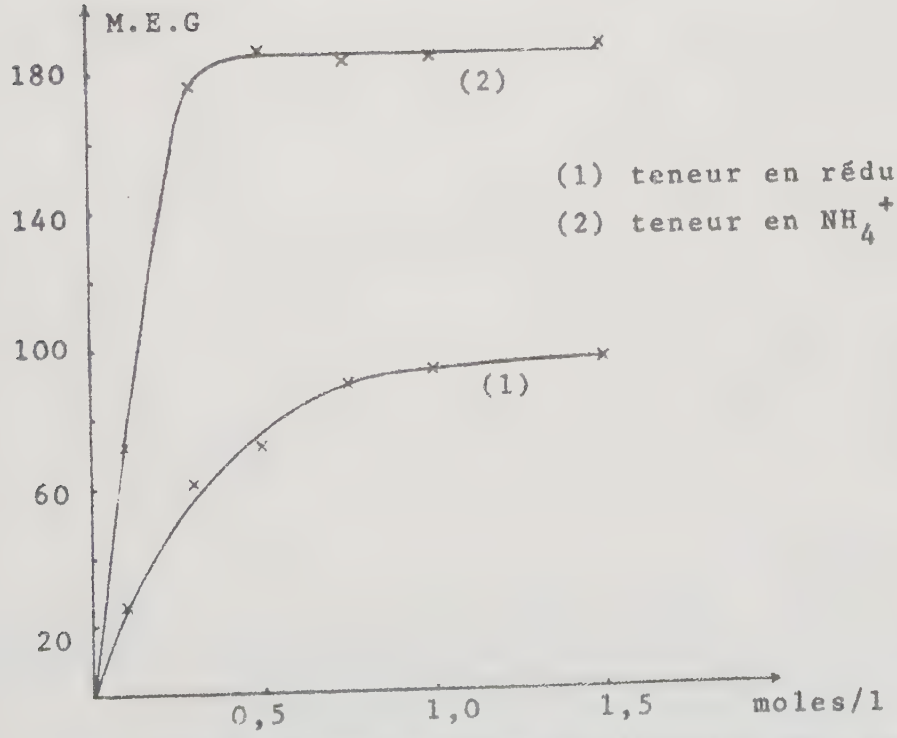


Figure V-11 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH de concentration variable à pH 6, en présence de Li^+ (1,2 iong/1).

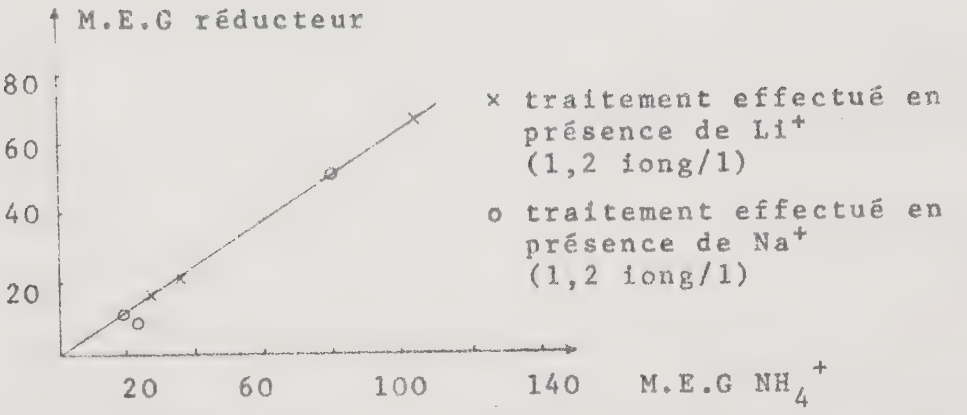


Figure V-12 : Teneur en réducteur en fonction de la teneur en ions NH_4^+ fixés, de la vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/1) à $2 < pH < 5$.

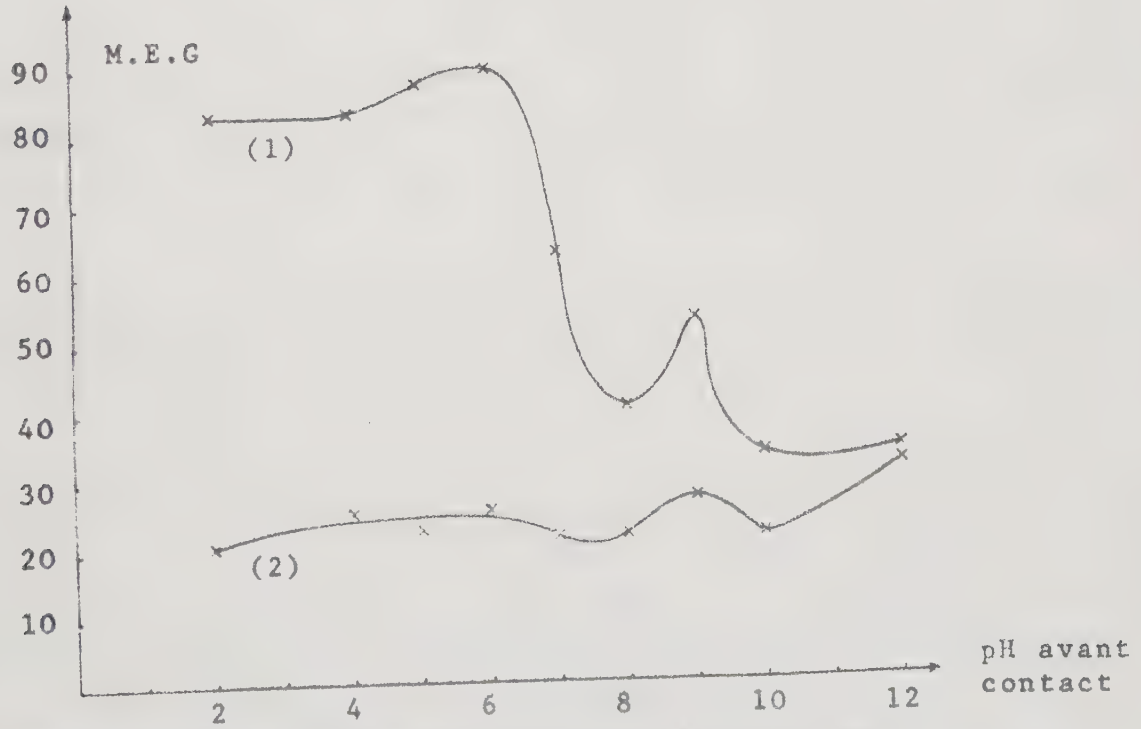


Figure V-13 : (1) vermiculite-initialement-Na) après 3
(2) vermiculite-initialement-K)
traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/1) de pH variable, en présence de K^{+2} (1,2 iong/1) .

culite est proportionnelle à sa teneur en ions ammonium pour des pH compris entre 2 et 5. Or, pour ce même intervalle de pH, nous avons vu qu'il était possible d'obtenir une vermiculite-réduite-K ou -NH_4 en ajoutant à la solution d'hydroxylamine des ions potassium ou ammonium. On en conclut qu'il y a réduction lorsqu'il y a échange d'ions soit $Na^+ \leftrightarrow K^+$, soit $Na^+ \leftrightarrow NH_4^+$. Le taux de réduction dépend alors tout naturellement du taux de l'échange d'ions.

Il est donc impossible d'obtenir, dans notre cas, une vermiculite-réduite-Li ou -Na.

3) La réduction est un phénomène très rapide.

Pour obtenir la vermiculite-réduite-K, nous avons mis la vermiculite-Na au contact d'une solution contenant K^+ et NH_3OH^+. Ce dernier se décompose lentement en NH_4^+. C'est donc un système où quatre ions sont en compétition. K^+ aussi bien que NH_4^+ déplacent facilement Na^+ de la vermiculite, mais K^+ fixé n'est pas échangeable par NH_4^+ et vice versa. Les résultats obtenus montrent que tous les sites sont pratiquement occupés par K^+. Il faut en déduire que la réduction a lieu dès la mise en contact, tant que la teneur en NH_4^+ est encore faible. Elle est donc rapide.

II) POSSIBILITE D'OBTENTION DE VERMICULITE-REDUITE-K A PARTIR DE VERMICULITE-K GONFLEE

Dans l'étude précédente, la matière première était la vermiculite-Na gonflée; en partant de vermiculite-Li gonflée, on aboutirait vraisemblablement aux mêmes résultats. Par contre, dans le cas de la vermiculite-K ou -NH_4, dont les propriétés d'échange d'ions sont différentes, il est nécessaire de le vérifier.

Les résultats sont représentés sur la figure V-13 et y sont comparés à ceux obtenus à partir de vermiculite-Na. On constate qu'en partant de vermiculite-K, la teneur en réducteur est faible et varie peu avec le pH : la réduction est gênée par la présence d'ions potassium comme ions de compensation.

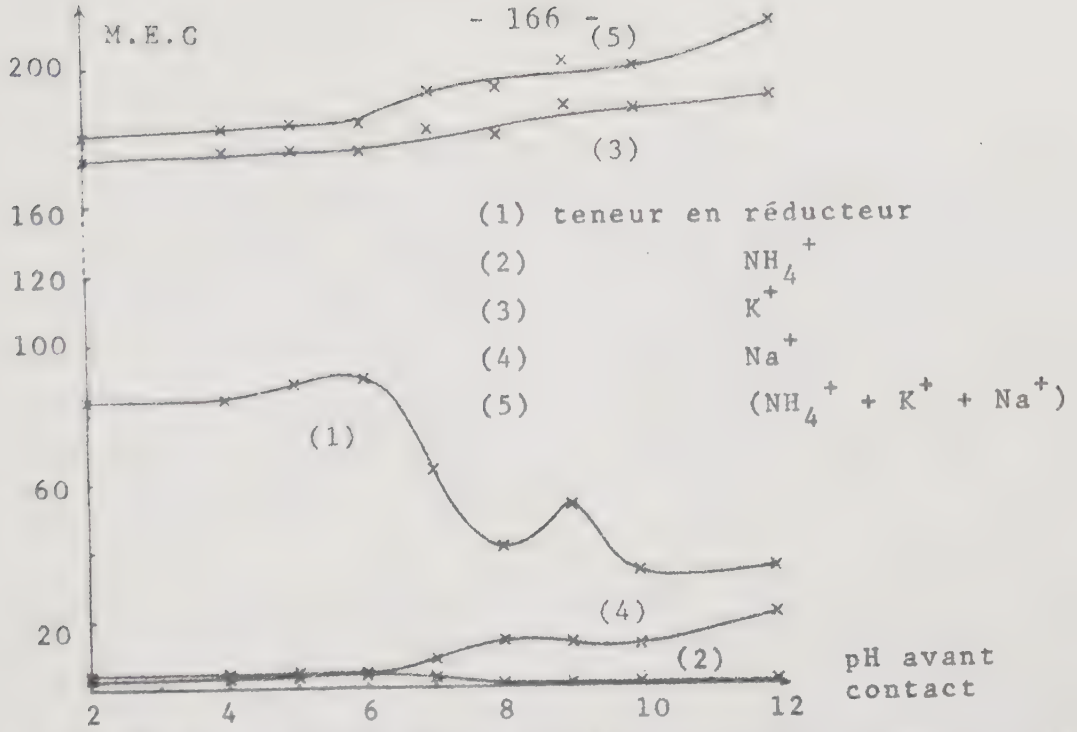


Figure V-14 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/1) de pH variable, en présence de K^+ (1,2 iong/1).

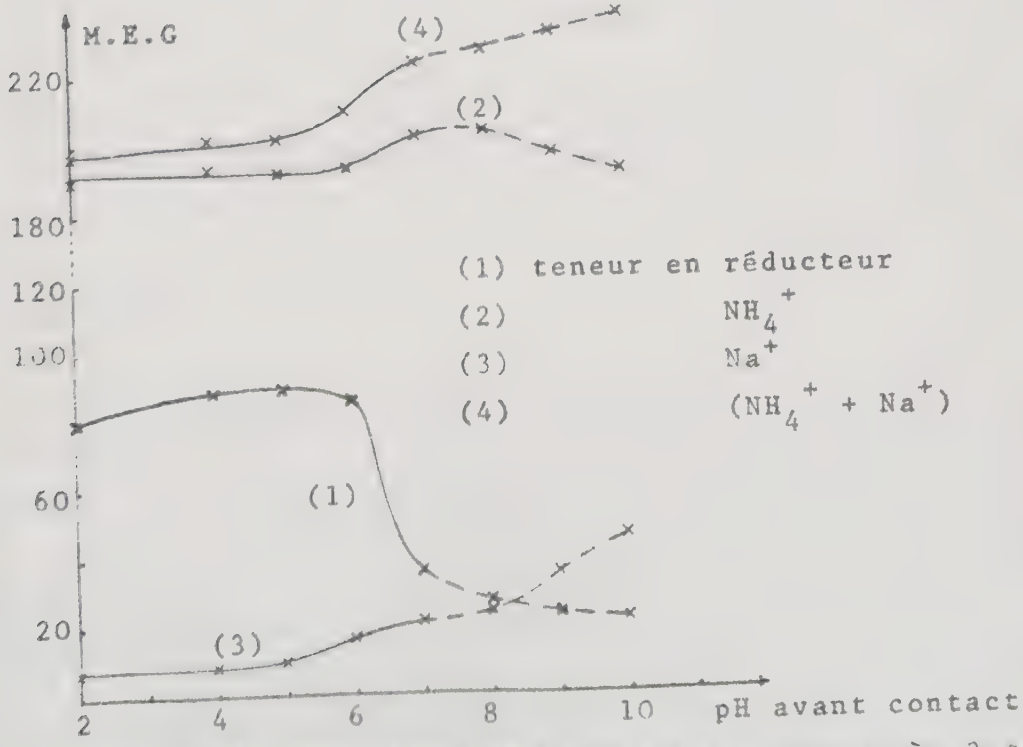


Figure V-15 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/1) de pH variable, en présence de NH_4^+ (1,2 iong/1).

Pour la vermiculite-réduite-K, la somme des ions interfoliaires varie peu dans l'intervalle de pH 2-6 et est voisine de la teneur en ions potassium. L'échange d'ions $Na^+ \leftrightarrow K^+$ est donc pratiquement total. A pH 6, cette somme a pour valeur 185 M.E.G .

Il en est de même pour la vermiculite-réduite-NH_4. La somme des ions interfoliaires varie peu dans l'intervalle de pH 2-5 et est voisine de la teneur en ions ammonium. L'échange d'ions $Na^+ \leftrightarrow NH_4^+$ est donc pratiquement total. A pH 5, cette somme a pour valeur 202 M.E.G .

Rappelons que la somme des ions interfoliaires de la vermiculite-K est de 193 M.E.G . La réduction a pour effet de diminuer le nombre de charges positives de la structure de 90 M.E.G ou d'augmenter le nombre de charges négatives d'autant. La somme des ions interfoliaires de la vermiculite-réduite-K devrait être de 193 + 90 = 283 M.E.G . Elle est, en réalité, de 185 M.E.G pour la vermiculite-réduite-K et de 202 M.E.G pour la vermiculite-réduite-NH_4. On en déduit que la réduction n'a aucune influence sur la densité de charge des feuillets.

L'augmentation du nombre de charges négatives peut être compensée par un gain d'ions hydrogène ou par une perte d'ions oxyde ou hydroxyde de la structure.

b) Eléments réduits

La teneur maximum en réducteur est de 90 M.E.G pour la vermiculite-réduite-K et 89 M.E.G pour la vermiculite-réduite-NH_4. Elle correspond à la somme des éléments fer (73 M.E.G) et titane (14 M.E.G). Il serait facile de conclure que ces éléments ont été réduits. En solution, dans les conditions opératoires utilisées, il serait impossible de réduire le titane(IV) en titane(III). Bien qu'il existe à l'état naturel des minéraux contenant du titane sous forme de titane(III), il est peu vraisemblable qu'il en soit ainsi dans notre cas. Il vaut mieux admettre que le fer(III) est en grande partie réduit et que l'excédent de réducteur est dû soit à une réduction d'impuretés

de la phyllite, soit à une fixation de dérivés azotés réducteurs.

Pour vérifier cette dernière hypothèse, il faut effectuer un dosage d'azote total, de préférence sur la vermiculite-réduite-K.

- Caractéristiques de la vermiculite-réduite-K utilisée pour la mise au point du dosage de l'azote total ainsi que pour la suite de l'étude de ses propriétés

1,5 kg de vermiculite-réduite-K gonflée ont été préparés par réduction à l'hydroxylamine en présence d'ions potassium à pH 6 et à 80°C suivant le mode opératoire précédemment décrit.

perte en eau au cours du séchage à 40° C	: 91%
H_2O ± (perte à 1000°C du minéral séché à 40°C)	: 6,8%
teneur en réducteur	: 87 M.E.G
teneur en ions K^+	:179 "
" " Na^+	: 6 "
" " NH_4^+	: 3

Les résultats de l'analyse totale de ce produit sont consignés à la fin de ce chapitre dans le tableau V-5.

- Dosage de l'azote total

Le mode opératoire est indiqué en annexe. Il faut effectuer une attaque à la soude en présence d'alliage de Dewarda sur le produit très finement broyé. On a toujours vérifié qu'après attaque, la vermiculite était détruite.

Le dosage a été effectué sur différentes vermiculites-réduites-K obtenues au cours de l'étude de la réduction (tableau V-3).

Il apparaît donc, en moyenne, 6,5 m. atomes-g N sous une forme autre que celle d'ions ammonium. Admettons que dans le cas le plus défavorable, cette quantité d'azote représente de l'hydroxylamine restée dans le minéral. Des essais ont montré que, dans les conditions du dosage du fer(II), 1 atome-g N sous forme d'hydroxylamine joue le rôle de 2,9 éq. g réducteur en moyenne. 6,5 m. atomes-g N correspondent à 6,5 x 2,9 = 19 M.E.G réducteur. La teneur moyenne en réducteur de la vermiculite-réduite-K serait alors de

68 M.E.G, soit 93% du fer total.

TABLEAU V-3

Produit	Teneurs exprimées en M.E.G			
	Réducteur	NH_4^+	N total	N total - NH_4^+
1	(83)	3	10	7
2	86	3	8	5
3	87	2	11	9
4	87	3	10	7
5	88	6	14	8
6	86	7	10	4
Moyennes	87 ± 1	4 ± 3	10,5±3,5	6,5 ± 2,5

- Essai d'élimination de l'hydroxylamine adsorbée

S'il y a adsorption d'hydroxylamine, on peut essayer de la détruire par le nitrite de potassium suivant la réaction :

$$(NH_3OH)^+ NO_2^- \rightarrow N_2O + 2 H_2O$$

NO_2^- peut également détruire NH_4^+:

$$(NH_4)^+ NO_2^- \rightarrow N_2 + 2H_2O$$

Le fait de traiter la vermiculite-réduite-K par une solution de nitrite de potassium n'entraîne aucune diminution de la teneur en réducteur, mais plutôt une légère augmentation.

Une autre possibilité consiste à ajouter à la solution réduc-

trice d'hydroxylamine une quantité identique (molaire) de nitrite de potassium.

Les résultats sont représentés sur la figure V-16 : la teneur en réducteur est maximum à pH 6, puis diminue fortement avec le pH. Au cours de la manipulation, on constate un dégagement gazeux dans les solutions à pH ≤ 8, dégagement d'autant plus important que le pH diminue. On en conclut que la décomposition de $(NH_3OH)^+ NO_2^-$, notable à pH 6-7, augmente fortement lorsque le pH diminue, si bien qu'à pH ≤ 5, la décomposition est plus rapide que la réduction.

Le produit obtenu à pH 6 a pour caractéristiques :

teneur en réducteur : 71 M.E.G
" " fer total : 73 "
" " ions NH_4^+ : 1 "
" " azote total 6 "

Les teneurs en réducteur et en fer total sont très proches l'une de l'autre. Mais, on constate qu'il existe encore une différence entre azote total et azote ammoniacal : 5 M.E.G . Le produit azoté adsorbé, autre que NH_4^+, n'est peut-être pas NH_2OH, mais un produit de décomposition comme par exemple NO et N_2O. D'autre part, il n'est pas certain qu'au moment de la réduction, la concentration de la solution soit suffisante pour provoquer une réaction totale.

c) Echange d'ions en milieu réducteur

Mode opératoire :

10 g de vermiculite-réduite-K gonflée sont traités à 80°C pendant 1 jour par 100 ml d'une solution de MCl (M^+ étant K^+, NH_4 ou Na^+) de concentration variable à pH 6. La solution est maintenue réductrice par addition d'ions sulfite ($[SO_3^{--}]$ = 0,05 ion-g/l). Après avoir effectué un deuxième traitement, la vermiculite est lavée par des solutions de M_2SO_3 $\frac{1}{20}$ molaire à 80°C, puis par de l'eau à 20°C jusqu'à élimination des réactifs. Elle est, enfin, séchée sous vide à 40°C.

La vermiculite-réduite-K gonflée, traitée par une solution réductrice de chlorure de potassium de concentration variable, à pH 6

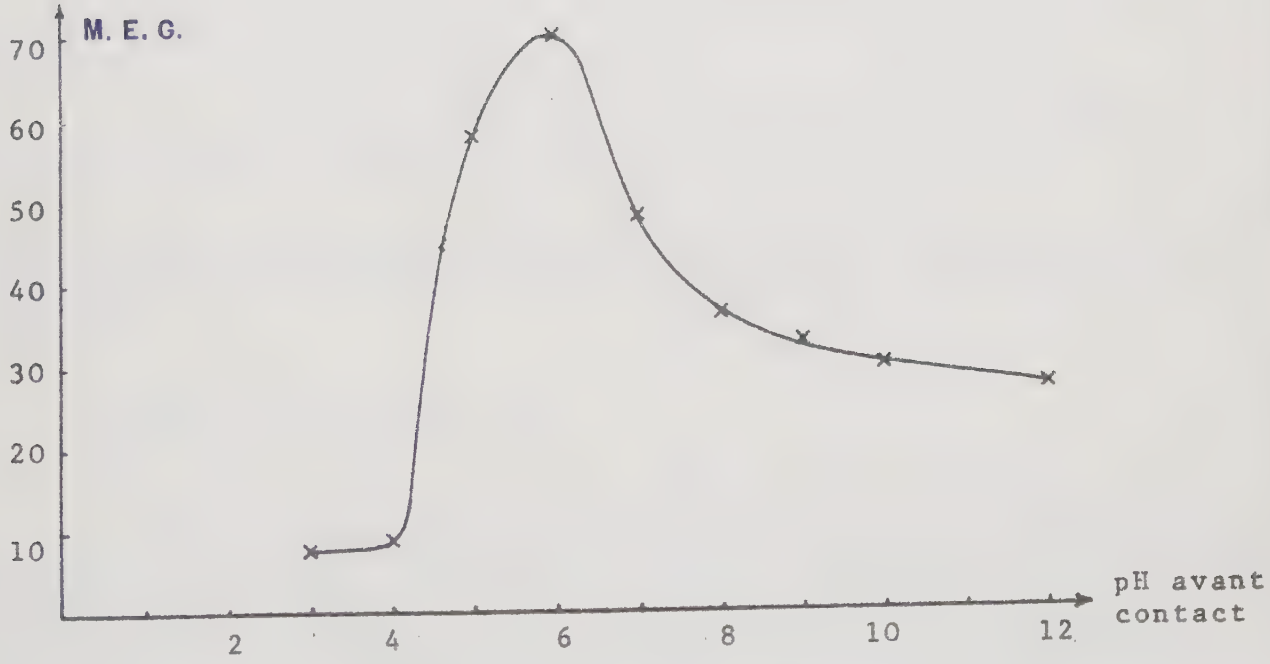
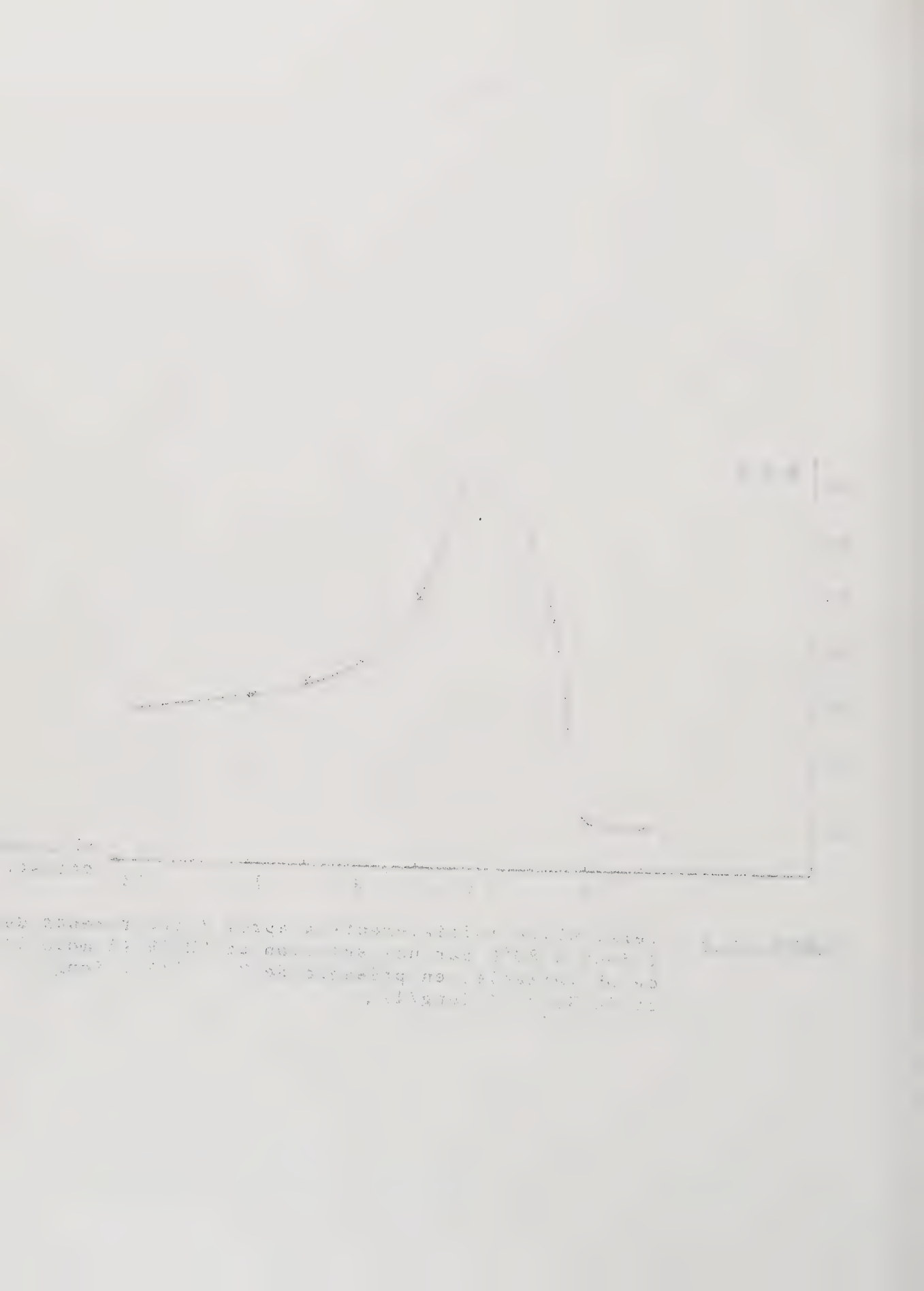


Figure V-16 : Vermiculite-initialement-Na après 3 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_2OH (1 mole/l) de pH variable, en présence de K^+ (2,2 iong/l) et de NO_2^- (1 iong/l).



et à 80°C, n'est pas réoxydée. En effet, sa teneur en réducteur est constante, quelle que soit la concentration de la solution. Lorsqu'on substitue le chlorure d'ammonium au chlorure de potassium (figure V-17), on constate un très léger échange d'ions (moins de 4 % de la somme des ions interfoliaires) et une faible réoxydation pour une concentration de la solution en ions ammonium voisine de 0,5 ion-g/l (81 M.E.G réducteur au lieu de 87 initialement). Par contre, l'échange d'ions $K^+ \leftrightarrow Na^+$ est possible, mais entraîne une réoxydation immédiate (figure V-18).

Le pH a peu d'influence. En effet, la teneur en réducteur de la vermiculite-réduite-K traitée par une solution de K_2SO_3 et de KCl de pH compris entre 2 et 12 ($\left[SO_3^{--}\right]$ = 0,05 ion-g/l, $\left[K^+\right]$ = 1,1 ion-g/l) ne varie pratiquement pas.

Au point de vue échange d'ions, la vermiculite-réduite-K présente les mêmes propriétés que la vermiculite-K.

d) Réoxydation de la vermiculite-réduite-K gonflée en présence d'ions potassium

- Oxydation par le brome

Mode opératoire :

10 g de vermiculite-réduite-K sont traités par 100 ml d'une solution de brome et de chlorure de potassium de pH variable pendant deux jours, soit à 20°C, soit à 80°C ($[K^+]$ = 1,2 ion-g/l et $[Br_2]$ = 0,2 mole/l sauf en milieu acide où la concentration du brome est imposée par sa solubilité). Après avoir effectué deux traitements supplémentaires, la vermiculite est lavée à l'eau distillée jusqu'à élimination des réactifs, puis séchée sous vide à 40°C.

Que l'on opère à 20°C ou à 80°C, le brome n'a pas d'influence sensible sur la teneur en réducteur de la vermiculite-réduite-K (figure V-19).

- Oxydation par l'eau oxygénée

Mode opératoire :

10 g de vermiculite-réduite-K sont traités par 100 ml d'une solution d'eau oxygénée et de chlorure de potassium de pH variable :

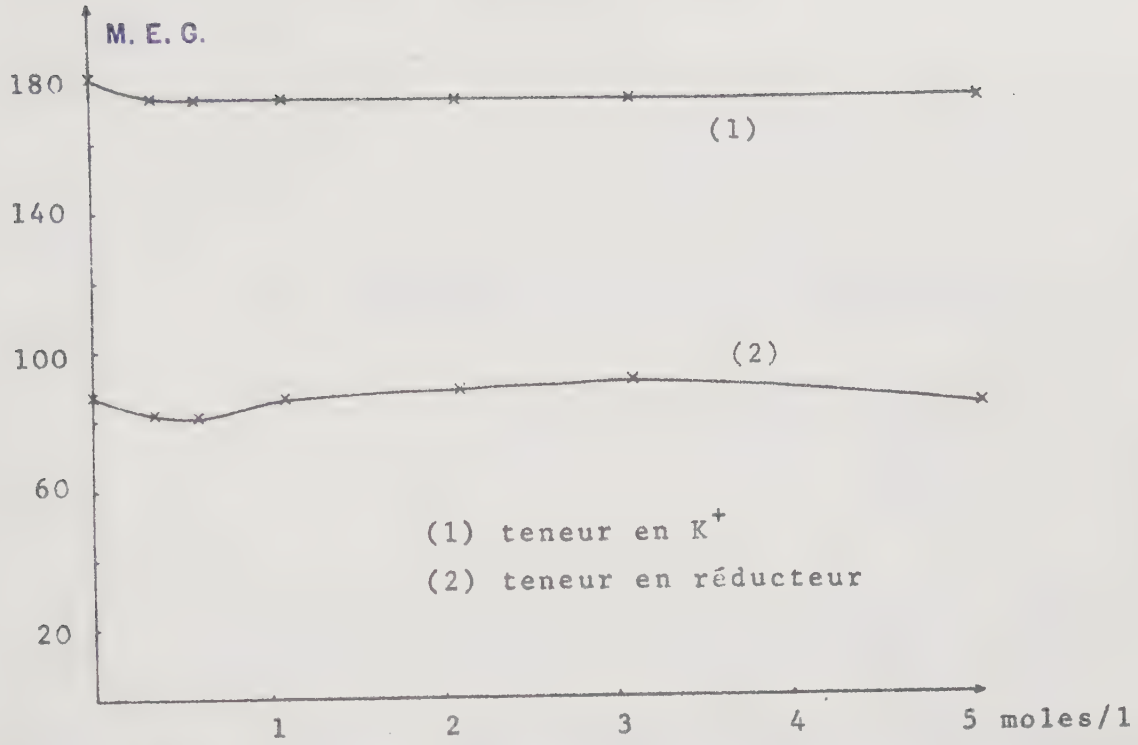


Figure V-17 : Vermiculite-réduite-K après 2 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NH_4Cl, de concentration variable, réductrice ($[SO_3^{--}]$ = 0,05 iong/1) à pH 6.

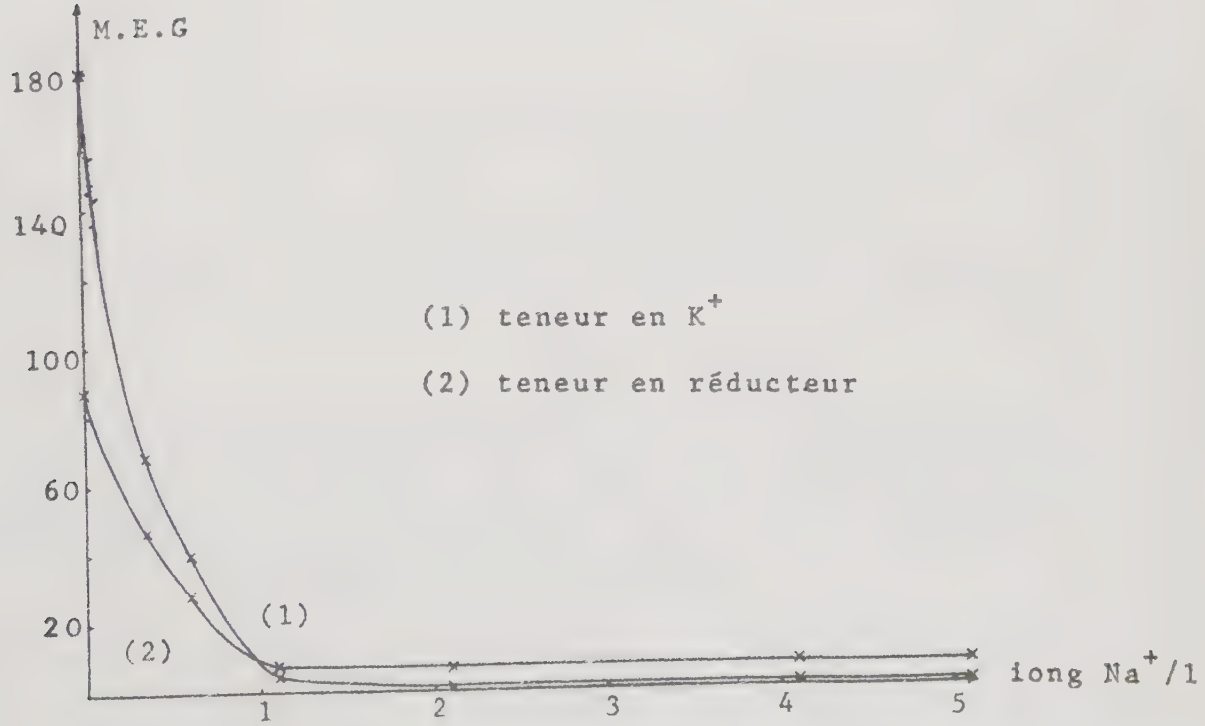


Figure V-18 : Vermiculite-réduite-K après 2 traitements de 1 jour à 80°C par une solution de NaCl, de concentration variable, réductrice ($[SO_3^{--}]$ = 0,05 iong/1) à pH 6 .

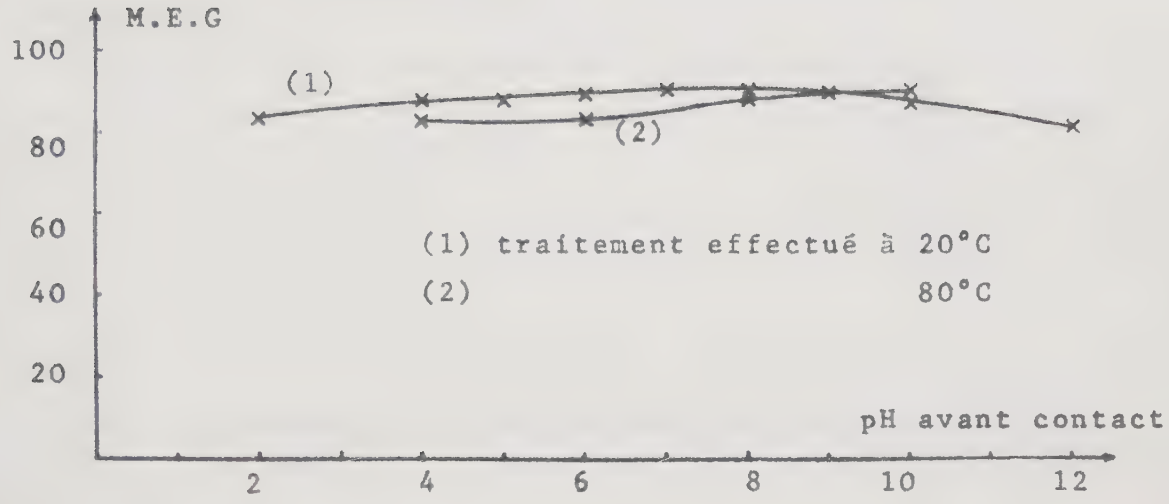


Figure V-19 : Teneur en réducteur de la vermiculite-réduite-K après 3 traitements de 2 jours par une solution de Br_2 (≈ 0,2 mole/l) de pH variable, en présence d'ions potassium (1,2 iong/l).

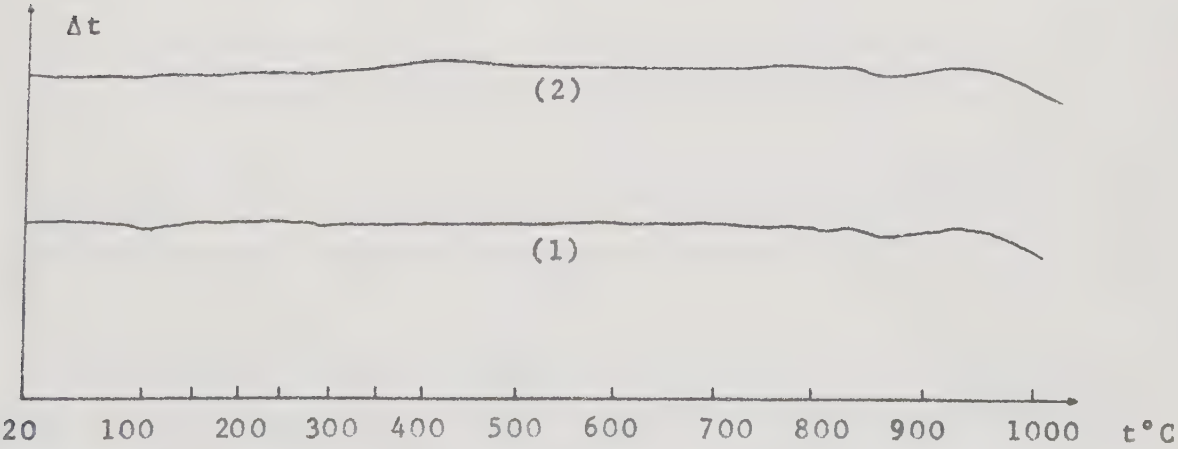


Figure V-20 : Courbes d'analyse thermique différentielle
(1) vermiculite-K
(2) vermiculite-réduite-K

1 jour à température ambiante, puis 1 jour à 40°C ($[K^+]$ = 1,2 ion-g/l et $[H_2O_2]$ = 0,75%). Après avoir effectué deux traitements supplémentaires, la vermiculite est lavée à l'eau distillée jusqu'à élimination des réactifs, puis séchée sous vide à 40°C.

La teneur en réducteur de la vermiculite-réduite-K traitée par une solution de chlorure de potassium (1,2 ion-g/l) et d'eau oxygénée (0,75%), de pH compris entre 2 et 12, ne varie pas. L'eau oxygénée n'a aucune influence sur la teneur en réducteur. En augmentant la concentration en eau oxygénée jusqu'à 9%, les résultats restent les mêmes.

Rappelons qu'en milieu acide, à 40°C, l'eau oxygénée diluée oxyde quantitativement l'hydroxylamine en acide nitrique. Par ailleurs, les halogènes réagissent avec violence sur l'hydroxylamine (Pascal 1956, 2).

Des essais d'échange d'ions et de réoxydation, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- la vermiculite-réduite-K et la vermiculite-K possèdent les mêmes propriétés d'échange d'ions,

- si l'excès de réducteur provient de traces d'hydroxylamine, celle-ci n'est pas accessible aux réactifs utilisés,

- il n'est pas possible d'oxyder la vermiculite-réduite-K, sauf en déplaçant les ions potassium de compensation. Il y a alors réoxydation immédiate, même en milieu réducteur. C'est probablement l'eau qui joue alors le rôle d'oxydant,

- les résultats obtenus sont en accord avec les conclusions de l'étude de la réduction. On retrouve les propriétés différentes des cations x (Li^+, Na^+) et y (K^+, NH_4^+) vis-à-vis de la surface des feuillets et leurs conséquences.

e) Examen par diffraction des rayons X de la vermiculite-réduite-K

Nous avons enregistré le diagramme Debye-Scherrer au moyen d'une chambre Philips (diamètre 360 mm) en utilisant le rayonnement Kα du cuivre. Nous avons utilisé comme support des capillaires en verre de Lindemann.

Le tableau V-4 reproduit les spectres de diffraction des rayons X de la vermiculite-réduite-K et de la vermiculite-K. Nous indiquons, à titre de comparaison, les distances réticulaires d'une phlogopite (J.V. Smith et H.S. Yoder 1956), d'une biotite (G. Nagelschmidt 1937).

La vermiculite-réduite-K et la vermiculite-K présentent des spectres de diffraction identiques qui s'accordent bien avec ceux de la biotite et de la phlogopite 1 M.

f) Analyse thermique différentielle de la vermiculite-réduite-K

Les courbes d'analyse thermique différentielle de la vermiculite-réduite-K et de la vermiculite-K sont représentées sur la figure V-20.

Les pics endothermiques vers 100 et 290°C de la vermiculite-K sont pratiquement inexistants pour la vermiculite-réduite-K; par contre, cette dernière présente un large pic exothermique allant de 300 à 600°C. G.F. Walker et W.F. Cole (1957) ont déjà fait cette constatation pour deux vermiculites contenant une quantité de fer(II) différente. Ils attribuent cet effet à une oxydation du fer(II), hypothèse qui doit également être valable dans notre cas.

La courbe d'analyse thermogravimétrique de la vermiculite-réduite-K est exactement superposable à celle de la vermiculite-K (chapitre III).

g) Composition chimique et formule structurale de la vermiculite-réduite-K

Le tableau V-5 donne la composition chimique totale de la

TABLEAU V-4

Spectres de diffraction des rayons X

Vermiculite réduite-K		Vermiculite -K		Phlogopite 1 M J.V.Smith et H.S.Yoder (1956)			Biotite G.Nagelschmidt(1937)		
d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I/Io (*)	h k l	d(Å)	I/Io (*)	h k l
10,2	FF	10,3	FF	9,94	100	001	10,1	100	001
5,03	f	5,03	f	5,02	7	002			
4,57	mF	4,55	m	4,588	7	020	4,59	20	110,020
				4,553	5	110			
				3,923	3	111			
3,64	f	3,64	ff	3,654	7	$11\bar{2}$			
				3,39	20	022			
3,37	F	3,37	F	3,348	100	003	3,37	100	003
3,16	fff	3,18	ff	3,144	10	$11\bar{2}$	3,16	20	112
2,91	fff	2,93	ff	2,916	7	$11\bar{3}$	2,92	20	$11\bar{3}$
				2,708	3	023			
2,63	FF	2,63	FF	2,642	7	$130,20\bar{1}$	2,66	80	$20\bar{1},130$
				2,614	30	200,131			
2,53	f	2,51	f	2,513	15	004,113	2,52	40	004,113
2,43	mF	2,43	mF	2,429	15	$13\bar{2},201$	2,45	80	201
2,29	m	2,29	f	2,290	3	$22\bar{1}$			
				2,263	?	$20\bar{3},220$ 132	2,28	20	040,132
				2,236	?	$04\bar{1}$			
2,17	m	2,17	m	2,169	15	$13\bar{3},202$	2,18	80	
2,02	m	2,01	m	2,011	30	005	2,00	80	
				1,993	7	$20\bar{4},133$			
1,91	ff	1,91	f	1,909	3	$13\bar{4},203$	1,91	20	
1,74	m	1,74	f	1,747	?	$20\bar{5},134$	1,75	20	
1,68	m	1,67	m	1,673	15	$13\bar{5},204$	1,67	80	
1,54	FF	1,53	FF	1,534	15	060	1,54	80_B	
1,52	f	1,52	f	1,515	3?	061,330			
1,48	fff	1,48	ff				1,47	20	
1,44	fff	1,44	ff				1,43	20	
		1,39	ff						
1,37	fff	1,36	m				1,36	60	
1,33	F	1,33	F				1,33	40	
1,30	m	1,30	m				1,31	40	

vermiculite-réduite-K.

Dans ce tableau, tout le fer est exprimé sous forme de FeO. Rappelons que la teneur en fer total étant de 73 M.E.G, nous avons trouvé une teneur en réducteur de 87 M.E.G (ou de 68 si l'on admet qu'il reste des traces d'hydroxylamine dans la vermiculite).

La formule structurale, calculée de la même façon que celle de la vermiculite-Na (chapitre III), est la suivante :

$$A)\ \Big[(Si_{5,66}\ Al_{1,68}\ (4H)_{0,66})(Fe^{2+}_{0,56}\ Fe^{3+}_{0}\ Mg_{5,31}\ Ti_{0,11}\ Cr_{0,02})\ O_{19,99}\ (OH)_{3,63}\ F_{0,38}\Big]^{-1,43}(Na_{0,04}\ K_{1,37}\ (NH_4)_{0,02})$$

Le nombre de O et de (OH + F) est voisin de la quantité théorique, qui est respectivement de 20 et de 4.

En comparant cette formule structurale à celle de la vermiculite-Na (cf. chapitre III, page 117), on en déduit que la réaction de réduction est la suivante :

$$A)\ \underbrace{2\ Fe^{3+} + 2\ O^{2-}}_{\text{structure}} + 2\ H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow \underbrace{2\ Fe^{2+} + 2\ OH^{-}}_{\text{structure}}$$

Mais, on peut également envisager la réaction B :

$$B)\ \underbrace{2\ Fe^{3+} + 2\ O^{2-}}_{\text{structure}} + 2\ H^{+} + 2e^{-} \longrightarrow \underbrace{2\ Fe^{2+} + O^{2-}}_{\text{structure}} + H_2O$$

correspondant à la formule structurale B :

$$B)\ \Big[(Si_{5,66}\ Al_{1,68}\ (4H)_{0,66})(Fe^{2+}_{0,56}\ Fe^{3+}_{0}\ Mg_{5,31}\ Ti_{0,11}\ Cr_{0,02})\ O_{20,27}\ (OH)_{3,07}\ F_{0,38}\Big]^{-1,43}(Na_{0,04}\ K_{1,37}\ (NH_4)_{0,02})$$

Seule, la mesure de la quantité d'eau de constitution

TABLEAU V-5

Résultats de l'analyse chimique de la vermiculite-réduite-K

	Pourcentage des oxydes	Nombre de molécules-g d'oxyde (*)	Nombre d'ions-g Me^{n+} (*)	Nombre d'ions des divers éléments par maille
SiO_2	41,41	0,6891	0,6891	5,655
Al_2O_3	10,46	0,1026	0,2052	1,684
TiO_2	1,05	0,0131	0,0131	0,107
Cr_2O_3	0,18	0,0012	0,0024	0,020
Fe_2O_3	0,00			
FeO	4,86	0,0676	0,0676	0,555
MnO	0,00			
MgO	26,13	0,6481	0,6481	5,318
			N=0,7312	
CaO	0,00			
Na_2O	0,17	0,0027	0,0054	0,044
K_2O	7,87	0,0835	0,1670	1,370
NH_3	0,05	0,0029	0,0029	0,024
H_2O + (perte à 1000°C)	6,72			
F	0,87	0,0458	0,0458	0,376
P_2O_5	0,00			
CO_2	0,00			
	99,77			
O = F	- 0,37			
Total	99,40			

(*) pour 100 g de minéral

permet d'orienter le choix.

Par suite de la présence de fer(II), une telle mesure, effectuée par thermogravimétrie, est sujette à caution. En effet, d'après S. Caillère et S. Hénin (1963), l'étude thermopondérale, réalisée même en atmosphère inerte (azote ou argon), est dans l'impossibilité de révéler la perte de poids due au départ de l'eau. Non seulement le minéral peut être oxydé par l'oxygène de l'air et le fixer :

$$\underbrace{4\ Fe^{2+} + 4\ OH^-}_{\text{structure}} + \quad O_2 \longrightarrow \underbrace{4\ Fe^{3+} + 4\ O^{2-}}_{\text{structure}} + 2H_2O$$

mais il peut aussi fixer l'oxygène de l'eau au moment même de son dégagement:

$$\underbrace{4\ Fe^{2+} + 4\ OH^-}_{\text{structure}} \longrightarrow \underbrace{4\ Fe^{3+} + 4\ O^{2-}}_{\text{structure}} + 2\ H_2$$

L'eau de constitution est dosée de manière directe (cf. chapitre III). Les résultats sont consignés dans le tableau V-6.

TABLEAU V-6

Teneur en eau de la vermiculite-réduite-K.
Les augmentations de poids ΔP (absorbeur à ponce phosphorique) sont rapportées à la vermiculite-réduite-K calcinée à 1050°C.

t°C	110	250	520	665
ΔP à t°C	0,67 %	1,27 %	2,24 %	3,35 %
ΔP entre t° et 1050°C	5,91 %	5,43 %	4,40 %	3,46 %
ΔP total	6,58 %	6,70 %	6,64 %	6,81 %

Moyenne de la teneur totale en eau: $(6,7 \pm 0,2)$ %.

Les valeurs théoriques de la teneur en eau de constitution, calculées d'après les formules structurales A et B, sont consignées dans le tableau V-7.

TABLEAU V-7

Formule structurale	A	B
OH^- tétraédriques	3,1%	3,1%
OH^- octaédriques	4,3%	3,6%
NH_4^+ interfoliaires	0,1%	0,1%
Total	7,5%	6,8%

La quantité d'eau de constitution calculée d'après la formule structurale A (7,5%) est supérieure à la valeur mesurée. Par contre, calculée d'après la formule structurale B (6,8%), elle s'accorde bien avec la valeur mesurée. Remarquons que la quantité d'eau de constitution de la vermiculite-réduite-K (6,7%) est très voisine de celle de la vermiculite-K (6,45%).

En conclusion, la réaction et la formule structurale B s'accordent mieux avec les faits observés. Cette réaction conduit à une expulsion d'ions oxyde du réseau. On en déduit que les substitutions Mg^{2+}-Fe^{2+} sont probablement en ligne puisque 1 O^{2-} est éliminé pour 2 Fe^{3+} réduits. L. Gatineau et J. Méring (1966) ont montré que de telles substitutions existent dans les micas.

Il est difficile de comparer ces résultats à ceux de la littérature. En effet, à part les études de W.E. Addison et J.H. Sharp (1962, 1963) sur la réduction de crocidolite, nontronite, chamosite et montmorillonite par l'hydrogène, donc dans des conditions différentes des nôtres, la littérature renferme peu de résultats quantitatifs.

IV) CONCLUSION

La nature des cations interfoliaires joue un rôle important dans la réaction d'oxydo-réduction du fer de la phyllite à l'état gonflé.

La vermiculite-réduite-K sèche présente certains caractères d'un mica :

- Les ions fer octaédriques sont des ions fer(II) comme dans le mica biotite.

- Les cations de compensation sont des ions potassium comme dans les micas.

- La périodicité suivant la normale aux feuillets de 10,2 Å est celle d'un mica.

Par contre :

- La charge négative des feuillets est inférieure à celle d'un mica (1,43 charge négative au lieu de 2 théoriquement).

- La teneur en eau de constitution est supérieure à celle d'un mica.

- Le nombre total d'ions oxyde par maille (2 F^- équivalents à 1 O^{2-}) est inférieur à la quantité théorique (24).

La vermiculite-réduite-K peut être considérée comme un mica de structure imparfaite.

CHAPITRE VI

QUELQUES IDEES NOUVELLES SUR LA VERMICULITISATION

Les idées que nous allons développer ne s'appuient pas uniquement sur les résultats obtenus, mais aussi sur certaines hypothèses. Elles doivent donc être accueillies avec réserve.

Rappelons la formule structurale de la vermiculite-Na :

$$\left[(Si_{5,69}\ Al_{1,70}\ (4H)_{0,61})\ (Fe^{2+}_{0,01}\ Fe^{3+}_{0,55}\ Mg_{5,31}\ Ti_{0,11}\ Cr_{0,02})\ O_{20,54}\ (OH)_{3,08}\ F_{0,38}\right]^{-1,45}\ (Na_{1,44}\ K_{0,01})$$

Il faut remarquer la coïncidence entre le nombre de groupes (4 H) tétraédriques et celui d'ions fer octaédriques. Si nous les associons deux par deux (1 tétraèdre (4 OH) par octaèdre de fer), les ions fer de la structure ainsi obtenue seraient plus " libres " que s'ils étaient uniquement liés à des tétraèdres occupés par des ions silicium et aluminium. Toutes les propriétés rédox de notre matériau, en particulier la constance de la charge négative des feuillets, sont vraisemblablement liées à ce type d'ions fer plus libre.

Pour passer de la formule structurale de la vermiculite-Na à celle d'un mica, il faut :

1) remplacer 1,44 Na^+ par 1,44 K^+ et compléter le nombre d'ions potassium interfoliaires à 2. Ceci peut se faire en remplaçant 0,55 (4 H^+) par 0,55 $\left[(3\ H^+) + 1\ K^+\right]$, il reste alors 0,06 (4 H^+),

2) faire passer 0,55 Fe^{3+} à l'état de 0,55 Fe^{2+} et ajouter 0,55 H^+ à 0,55 O^{2-} pour former 0,55 OH^- d'après la réaction d'oxydation (cf. chapitre III, page 119),

3) remplacer les 0,55 (3 H^+) et 0,06 (4 H^+) respectivement par 0,55 Al^{3+} et 0,06 Si^{4+}.

On arrive à une formule structurale correspondant bien à celle d'un mica trioctaédrique type (M.D. Foster 1960):

$$\left[(Si_{\underbrace{5,69 + 0,06}_{5,75}}\ Al_{\underbrace{1,70 + 0,55}_{2,25}})\ (\underbrace{Fe^{2+}_{0,01} + 0,55}_{0,56}\ Fe^{3+}_{0}\ Mg_{5,31}\ Ti_{0,11}\ Cr_{0,02})\ O_{19,99}\ (OH)_{3,63}\ F_{0,38}\right]^{-2} (Na_0\ K_{\underbrace{0,01 + 1,44 + 0,55}_{2}})$$

Inversement, on peut imaginer que le passage du mica à l'interstratifié s'est fait de la façon suivante :

1) 1 Mg^{2+} hydraté remplace 2 K^+ dans un plan de K^+ sur 2,

2) quand il y a des ions fer(II) en position octaédrique : 1 K^+ interfoliaire et 1 Al^{3+} en position tétraédrique au voisinage d'un ion fer(II) sont éliminés et remplacés par 4 H^+ du côté ouvert du feuillet.

Ceci entraîne une diminution de sa densité de charge et son altération du côté ouvert.

On ne peut pas préciser si la diminution de charge et l'altération du feuillet ont lieu avant ou après la libération des ions potassium. A.D. Scott et S.J. Smith (1966) ont constaté que la charge des feuillets d'une biotite diminue après le déplacement des ions potassium.

La partie du feuillet voisine du plan d'ions potassium restant devrait avoir gardé sa charge initiale .

3) L'oxydation du fer(II) a probablement lieu après l'altération du feuillet, puisqu'il reste encore du fer(II) dans le miné-

ral.

Mais, avant de poursuivre ce raisonnement, il faut discuter la réaction d'oxydo-réduction des ions fer au sein du feuillet. Nous reviendrons à la fin de ce chapitre sur le rôle des ions fer dans l'ouverture des feuillets du mica conduisant à l'interstratifié.

1) Discussion de la réaction d'oxydo-réduction des ions fer

G.W. Brindley et R.F. Youell (1953) ont étudié l'oxydation du fer(II) dans la chamosite, phyllite T.O. dérivant de la kaolinite par substitution Si^{4+} - Al^{3+} dans les tétraèdres et Mg^{2+} - Fe^{2+} dans les octaèdres. Ils ont constaté que l'oxydation du fer(II) a pour effet de diminuer les paramètres a,b,c de la maille, par suite de la diminution de volume de l'ion fer passant du degré d'oxydation 2 à 3. K. Viswanathan et Subrata Ghose (1965) ont montré que la substitution de Mg^{2+} par Fe^{2+},en coordinence octaédrique dans les cummingtonites, a pour effet d'augmenter les paramètres a,b,c de la maille, donc la taille de l'octaèdre de coordinence, par suite du volume plus grand de l'ion fer(II) comparé à celui de l'ion magnésium. La structure de la cummingtonite est constituée de deux doubles chaînes silicatées liées entre elles par des ions Mg^{2+} et Fe^{2+} en coordinence octaédrique avec O^{2-} et OH^-.

Rappelons que, dans notre cas, la réaction d'oxydo-réduction du fer est étudiée sur la vermiculite gonflée (teneur en eau 92%) dont les feuillets sont pratiquement indépendants les uns des autres, étant donné la quantité d'eau interfoliaire. L'oxydo-réduction du fer doit également entraîner une variation du volume des cavités octaédriques. Nous constatons que la réduction de la vermiculite-Na en vermiculite-réduite-K est possible si on effectue l'échange d'ions $Na^+ \leftrightarrow K^+$ en même temps que la réduction. Ceci peut s'expliquer de la façon suivante : les ions potassium se mettent dans les cavités hexagonales des nappes d'oxygènes et s'y adaptent juste. Rappelons que le rayon d'une telle cavité est de 1,40 Å et celui d'un ion potassium de 1,33 Å (Pauling 1960). La forme des feuillets tend à devenir plus régulière et, par suite, le volume

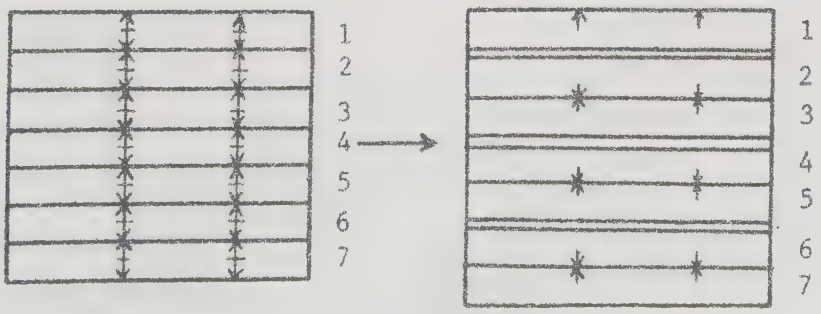
des cavités octaédriques tend à augmenter. Elles sont alors capables de supporter l'augmentation de taille de l'ion fer passant du degré d'oxydation 3 à 2. Malgré tout, un ion oxyde lié au fer, au lieu d'accepter un H^+ pour former un OH^-, a plutôt tendance à quitter la structure.

Inversement, si on remplace les ions potassium par des ions sodium, de rayon ionique plus faible (0,95 Å) mais plus hydratés, la rigidité des feuillets diminue et le fer(II) est comprimé dans les cavités octaédriques. Il a une grande tendance à passer à l'état de fer(III) et devient très réducteur.

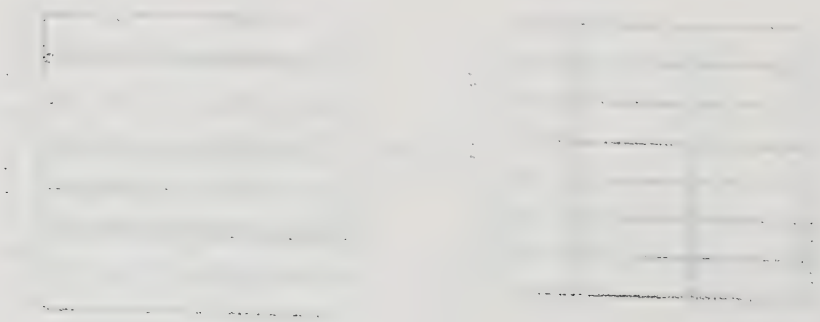
On en conclut que les ions fer(II) octaédriques exercent une force sur les ions oxyde situés entre le plan de lacunes octaédriques et celui de lacunes tétraédriques. Cette force est peut-être responsable du départ des cations tétraédriques dont la quantité, rappelons-le, correspond à celle des ions fer.

2) Rôle des ions fer dans l'ouverture des feuillets du mica

On pourrait extrapôler et admettre que les ions fer(II) en position octaédrique et - pourquoi pas ? - tous les cations octaédriques sont à l'origine d'une force d'intensité f dirigée du centre de la couche octaédrique vers les ions potassium interfoliaires.



mica — interstratifié mica-vermiculite



Admettons qu'au commencement du lessivage acide du mica, le plan d'ions potassium situé entre les feuillets 3 - 4 soit attaqué. Les K^+ sont remplacés par des Mg^{2+} hydratés et le feuillet s'ouvre. Les forces f dirigées vers ce plan disparaissent et l'intensité de celles dirigées vers les plans opposés diminuent. Les plans d'ions potassium situés entre les feuillets 2 - 3 et 4 - 5 seront alors plus difficiles à attaquer que ceux situés entre les feuillets 1 - 2 et 5 - 6. Les plans 1 - 2 et 5 - 6 seront attaqués préférentiellement et ainsi de suite.

L'attaque peut naturellement commencer sur n'importe quel plan d'ions potassium et, en particulier, sur le premier.

Ce mécanisme explique :

1) la présence des interstratifications mica-vermiculite se rapprochant plus ou moins de la forme régulière M-V-M-V,

2) les remarques de M.L. Jackson et coll. (1952) au sujet de la présence de plans préférentiels de lessivage d'ions potassium et l'ouverture plus difficile des plans restants que celle des plans initiaux,

3) la vitesse du processus (a) supérieure à celle du processus (b) de la transformation mica-vermiculite naturelle décrite par M.M. Mortland (1958):

mica $\xrightarrow{a}$ interstratifié mica-vermiculite $\xrightarrow{b}$ vermiculite,

4) la stabilité plus grande de la muscovite comparée à celle des micas trioctaédriques et l'orientation différente des OH montrée par W.A. Bassett (1960) et P. Rouxhet, A. Herbillon et J.J. Fripiat (1966).

L'intensité des forces f de la muscovite est plus faible que celle des micas trioctaédriques. En effet :

- d'une part, elle contient deux cations octaédriques par maille au lieu de trois,

- d'autre part, ses cations octaédriques sont des ions aluminium de rayon inférieur à ceux des cations octaédriques courants des micas trioctaédriques.

RESUME ET CONCLUSIONS

But du travail.- Nous disposons d'un minéral naturel composé de mica et vermiculite. Ce produit commercial, en paillettes de 1 à 4 mm^2 de surface, est constitué de paquets de feuillets type mica, type vermiculite et d'un empilement de ces deux types de feuillets voisin de M-V-M-V. Il contient des ions fer dont 60% de fer(III). Environ 55% des cations de compensation sont des ions potassium inéchangeables (feuillets type mica) et le reste, des ions magnésium échangeables (feuillets type vermiculite). Sa capacité d'échange de cations est de 81 m.éq. g par 100 g de minéral calciné à 1000°C. Il peut être considéré comme résultant d'une transformation incomplète de mica en vermiculite. Nous nous sommes proposé d'achever cette transformation et d'augmenter ainsi sa capacité d'échange de cations.

Pour cela, nous avons traité le minéral par diverses solutions salines en vue de remplacer les ions potassium par les cations de la solution. Nous n'avons pas pu dépasser le taux de remplacement de 24%, mais nous avons observé un phénomène nouveau inattendu, qui consiste dans l'adsorption simultanée de cations et d'anions dans l'espace interfoliaire de la vermiculite en plus des cations de compensation.

Nous avons étudié ce phénomène que nous avons appelé : adsorption de sel.

I) Adsorption de sel

Nous avons étudié l'échange de cations et l'adsorption de sel en fonction de la concentration de la solution saline dans laquelle le minéral est plongé. On utilise les solutions salines

suivantes : LiX (X^- : Cl^-, Br^-, I^-), NaCl, KX, NH_4Cl, $CaCl_2$.

a) Pour des concentrations inférieures à une valeur qui dépend de la nature du sel, on constate un échange de cations. Les cations échangés sont : les ions magnésium, en plus faible proportion les ions potassium et des cations hydrogène.

b) Pour des concentrations supérieures, il y a adsorption de sel et le taux d'échange de cations diminue.

c) L'étude des courbes d'adsorption nous a conduit à admettre qu'à partir d'une certaine concentration, l'espace interfoliaire se trouve saturé par les ions adsorbés.

d) Dans le cas de NaCl à 20°C, LiCl à 250°C, pour des concentrations encore plus élevées, on constate un épaississement macroscopique des paillettes, dû à l'entrée massive du sel.

e) La quantité de sel adsorbé dépend de l'épaisseur de l'espace interfoliaire, de la nature des cations de compensation, de celle des ions de la solution, ainsi que de la température.

f) Dans le cas de solutions d'halogénure de potassium, l'adsorption suit une loi voisine de celle de Langmuir.

g) A 20°C, NaCl est le sel qui pénètre le plus facilement dans l'espace interfoliaire et qui remplace le plus d'ions potassium.

h) Au contact de l'eau, le minéral libère le sel adsorbé et gonfle macroscopiquement dans la direction perpendiculaire aux plans des feuillets. Le volume du minéral peut alors atteindre huit fois son volume initial. Les paillettes séchées retrouvent leur aspect initial.

II) Transformation des feuillets mica du minéral en feuillets vermiculite

Nous avons réussi à oxyder les ions fer(II) qui existent en position octaédrique dans les feuillets mica en fer(III), tels qu'ils se trouvent dans les feuillets vermiculite, et à remplacer

les ions potassium par des ions échangeables :

1) Par un traitement discontinu et répété : le minéral est traité par une solution concentrée de chlorure de sodium contenant de l'eau oxygénée, puis par de l'eau distillée, ce qui a pour effet de le faire gonfler. On répète ce traitement 5 ou 6 fois.

2) Par un traitement continu en utilisant une solution dont les concentrations en sel et eau oxygénée sont maintenues à des valeurs suffisantes tout au long de l'opération. La décomposition de l'eau oxygénée interfoliaire provoque également un gonflement macroscopique du minéral.

Si le gonflement joue un rôle important dans la transformation, il est par contre difficile de mettre en évidence celui joué par l'oxydation des ions fer(II).

Nous avons montré que la réaction d'oxydation des ions fer(II) en position octaédrique n'entraîne pas la diminution attendue de la charge négative des feuillets. Cette réaction doit donc s'écrire :

$$\underbrace{Fe^{2+} + OH^-}_{\text{structure}} \longrightarrow \underbrace{Fe^{3+} + O^{2-}}_{\text{structure}} + H^+ + e^-$$

Le minéral obtenu, séché, a été étudié par diffraction des rayons X, analyse thermique différentielle; il présente toutes les caractéristiques d'une vermiculite. Sa capacité d'échange de cations est de 200 m.éq.g par 100 g de minéral calciné à 1000°C. On a ainsi réalisé la transformation des feuillets mica en feuillets vermiculite. Le but de ce travail était donc atteint.

La vermiculite obtenue au cours de ce traitement, lorsqu'elle est gonflée, contient 92% d'eau. Il est exceptionnel d'obtenir un tel gonflement. Les feuillets sont pratiquement indépendants les uns des autres. Cette vermiculite présente des propriétés intéressantes que nous avons étudiées. En particulier, les ions potassium de compensation ne sont pas échangeables par des ions ammonium et inversement. Cette propriété était déjà connue pour la vermiculite

non gonflée; nous avons montré qu'elle subsistait à l'état gonflé, ce qui est assez étonnant.

Pour pouvoir établir une formule structurale de la vermiculite répondant à tous les faits observés, il faut admettre que tous les ions fer de la structure sont en position octaédrique. Il apparaît alors dans la formule des tétraèdres $(OH)_4$ (4 H^+ jouent le rôle de 1 Si^{4+}) pouvant expliquer l'existence d'une acidité libre du minéral et les teneurs en ions de compensation souvent plus élevées que prévu.

III) Etude de la réaction d'oxydo-réduction des ions fer de la structure et essai de transformation vermiculite → mica.

Seul, l'état gonflé de la vermiculite obtenue précédemment rend possible une telle étude, son espace interfoliaire étant très accessible aux réactifs.

Nous avons montré que les cations de compensation jouent un rôle très important dans cette réaction. En effet, les ions fer(III) de la vermiculite-Na gonflée peuvent être réduits en fer(II) par l'hydroxylamine à pH $\leq$ 6 si on effectue simultanément l'échange d'ions sodium ↔ potassium ou sodium ↔ ammonium. Il est donc possible d'obtenir une vermiculite-réduite-K ou -NH_4 en partant de la vermiculite-Na gonflée. Il est,par contre, impossible d'obtenir une vermiculite-réduite-Li ou -Na ou de réduire une vermiculite-K gonflée.

Les ions fer(II) de la vermiculite-réduite-K gonflée ne peuvent pas être oxydés quel que soit l'oxydant utilisé tant que les cations de compensation restent des ions potassium. Par contre, s'ils sont remplacés par d'autres cations, il y a oxydation immédiate, même en milieu réducteur.

Les cations de compensation jouent donc un rôle de barrière à la réduction et à l'oxydation, ce qui pourrait s'expliquer par la différence des rayons ioniques. On peut résumer les faits par le tableau suivant :

Cations de compensation	Rayon ionique (Å)	Réaction d'oxydo-réduction
Li^+ Na^+	0,60 0,95	barrière ouverte
K^+ NH_4^+	1,33 1,48	barrière fermée

Nous avons montré que la réaction de réduction n'entraîne pas de diminution de la charge négative des feuillets, celle-ci reste constante. La teneur en eau de constitution (OH^-) ne variant pas, la réaction de réduction n'est pas l'inverse de la réaction d'oxydation, mais elle doit s'écrire :

$$\underbrace{2\ Fe^{3+} + O^{2-}}_{\text{structure}} + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow \underbrace{2\ Fe^{2+}}_{\text{structure}} + H_2O$$

IV) Etude de la vermiculite-réduite-K

La vermiculite-réduite-K, préparée par réduction de la vermiculite-Na gonflée par l'hydroxylamine et séchée, présente certains caractères d'un mica :

- Les ions fer de la structure sont des ions fer(II) comme dans le mica biotite.

- Les cations de compensation sont des ions potassium comme dans les micas.

- La périodicité suivant la normale aux plans des feuillets est celle d'un mica.

Par contre :

- La charge négative des feuillets est inférieure à celle d'un mica.

- La quantité d'eau de constitution est supérieure à celle d'un mica.

Il en résulte que la vermiculite-réduite-K peut être considérée comme un mica de structure imparfaite.

En résumé, il ressort de ce travail :

- que le minéral étudié peut être transformé en vermiculite, qu'au cours de cette transformation tous les ions fer(II) des feuillets mica subissent une oxydation, en même temps que tous les ions potassium interfoliaires sont remplacés par des ions de petit diamètre (Li^+, Na^+), donc plus hydratés,

- que la transformation inverse est possible, à condition d'effectuer simultanément la réduction des ions fer(III) en fer(II) et l'échange des cations interfoliaires contre des cations de taille plus grande, donc moins hydratés (K^+, NH_4^+).

Le minéral obtenu par réduction d'une vermiculite est un mica imparfait.

ANNEXE

METHODES D'ANALYSE CHIMIQUE

Les méthodes d'analyse chimique utilisées dans ce travail sont tirées ou inspirées des publications et ouvrages suivants :

BLANCHET, M.L., MALAPRADE, L. et coll. (1967).- Méthode rapide de dosage des principaux éléments d'une roche silicatée. Chimie analytique, 49, 1, pp. 11-27.

CHARLOT, G. (1961).- Les méthodes de la chimie analytique : Analyse quantitative minérale. Edit. Scient. Masson, Paris.

POUGET, R. (1962).- " Méthode d'analyse chimique des roches silicatées ". Rapport C.E.A., N° 2176.

RILEY, J.P. (1958).- The rapid analysis of silicate rocks and minerals. Anal. Chim. Acta, pp. 413 - 428.

VOINOVITCH, I.A., DEBRAS-GUEDON, J. et LOUVRIER, J. (1962).- L'analyse des silicates. Edit. Scient. Hermann, Paris.

Détermination de la teneur en silice

L'échantillon est mis en solution par fusion alcaline à la soude.

On forme le complexe α-silicomolybdique jaune. La densité optique de la solution est mesurée à 4.200 Å, par rapport à un

blanc contenant tous les réactifs.

Mise en solution de la matière pour la détermination de Fe_2O_3, TiO_2, MnO, P_2O_5, Cr_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, Li_2O, Na_2O, K_2O.

L'échantillon est mis en solution au moyen d'acide fluorhydrique en présence d'acide perchlorique. La silice est éliminée par volatilisation de SiF_4. Les autres constituants sont repris par l'acide perchlorique dilué en vue de leur dosage.

Détermination de la totalité des oxydes de fer

Le fer(II) obtenu par réduction du fer(III) par le chlorhydrate d'hydroxylamine forme avec le αα'-dipyridyle un complexe rouge. La densité optique de la solution est mesurée au colorimètre à 5.220 Å, par rapport à un blanc ne contenant que les réactifs.

Détermination de la teneur en oxyde de titane

Le titane(IV) donne en présence d'eau oxygénée en milieu acide sulfurique un complexe orangé. La densité optique de la solution est mesurée à 4.000 Å, par rapport à un blanc constitué de la solution à analyser additionnée de tous les réactifs sauf l'eau oxygénée.

Détermination de la teneur en oxyde de manganèse

Le manganèse(II) est oxydé en permanganate au moyen de persulfate d'ammonium en présence d'acide phosphorique, de mercure(II) et d'un sel d'argent, servant de catalyseur.

L'acide phosphorique empêche la précipitation de l'oxyde et du persulfate de manganèse, décolore la solution ferrique et stabilise le permanganate.

Le mercure(II) complexe les traces éventuelles d'ions chlorure et, par suite, évite la formation d'un louche de chlorure d'argent.

La densité optique de la solution est mesurée à 5.250 Å, par rapport à un blanc obtenu à partir de la solution colorée par réduction sélective du permanganate par le nitrite de potassium ou l'acide oxalique.

Détermination de la teneur en anhydride phosphorique

En présence de vanadium(V) et de molybdène(VI), l'acide phosphorique donne en milieu acide un complexe jaune : l'acide molybdovanadophosphorique. La densité optique de la solution est mesurée à 4.300 Å, par rapport à un blanc ne contenant que les réactifs.

Détermination de la teneur en oxyde de chrome

La matière est mise en solution par attaque alcaline oxydante (Na_2CO_3 + Na_2O_2).

En milieu acide, les ions bichromate donnent avec la diphénylcarbazide une solution violette. La densité optique de la solution est mesurée à 5.400 Å, par rapport à un blanc ne contenant que les réactifs.

Détermination de la teneur en alumine

Les ions aluminium, fer(III) et titane sont complexés par une solution de sel disodique de l'acide éthylène diamine tétraacétique (E.D.T.A.), ajoutée en excès. Cet excès est dosé par une solution de chlorure ferrique en présence d'acide salicylique comme indicateur. Le dosage est effectué au titromatic Quéré.

Les teneurs en oxydes de fer et de titane ayant été déterminées par colorimétrie, on en déduit la teneur en alumine.

Le titromatic Ouéré permet l'enregistrement des dosages par potentiométrie, conductimétrie et photométrie. Dans ce dernier cas, les bandes de longueurs d'onde sont sélectionnées par des filtres. C'est le montage photométrique qui intervient dans les dosages à l'E.D.T.A. . Le réactif titrant est injecté dans la solution à doser au moyen d'une seringue calibrée. L'appareil enregistre automatiquement la densité optique de la solution en fonction du volume de réactif ajouté.

Détermination de la teneur en chaux

Les ions fer(III), aluminium et titane sont masqués par l'acide tartrique.

Les ions calcium sont dosés par complexométrie au moyen d'une solution titrée d'E.D.T.A. en présence de calcéine comme indicateur. Le dosage est effectué au titromatic Ouéré.

Détermination de la teneur en magnésie

Les ions fer(III), aluminium et titane sont masqués par la triéthanolamine, les ions cobalte(II), nickel, zinc... par le cyanure de potassium.

Les ions calcium et magnésium sont dosés par complexométrie au moyen d'une solution titrée d'E.D.T.A. en présence de noir ériochrome T comme indicateur. Le dosage est effectué au titromatic Ouéré.

La teneur en ions calcium ayant été déterminée ci-dessus, la teneur en ions magnésium est obtenue par différence.

Dosage des alcalins : lithium, sodium et potassium par photométrie de flamme

Les intensités des raies émises respectivement à 6.708 Å pour le lithium, 7.665 Å pour le potassium et 5.893 Å pour le

sodium sont mesurées et comparées à celles émises par des solutions étalons de sels de lithium, de sodium, de potassium.

Les émissions de ces raies sont perturbées par la présence d'éléments tels que fer, aluminium, titane et calcium. Ces éléments sont éliminés des solutions à doser par coprécipitation.

Détermination de la teneur en oxyde ferreux (*)

La méthode dépend des stabilités du manganèse(III) et du manganèse(II) dans le mélange acide phosphorique-pyrophosphate de sodium.

La solution d'attaque est constituée par un mélange d'acide phosphorique et de pyrophosphate de sodium contenant un excès de manganèse(II). Une quantité donnée d'oxydant, ajoutée au mélange, oxyde une partie du manganèse(II) en manganèse(III). L'échantillon est dissous dans ce mélange et son fer(II) réduit une quantité équivalente de manganèse(III). Le manganèse(III) restant est dosé par une solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium en utilisant le diphénylamine sulfonate de baryum comme indicateur.

Détermination de la teneur en fluor .

L'échantillon est mis en solution par attaque au carbonate de sodium. Les cations sont séparés.

Le dosage est effectué par colorimétrie indirecte (affaiblissement de la coloration jaune de l'ion pertitanique).

(*) C.O. Ingamells (1960).- A new method for " ferrous iron " and " excess oxygen " in rocks, minerals, and oxides. Talanta, 4, pp. 268-273. Pergamon Press Ltd.

Dosage des ions halogénure (Cl^-, Br^-, I^-)

L'échantillon est mis en solution par fusion à la soude.

Au cours de cette attaque, une partie des ions halogénure peut être oxydée (c'est surtout le cas pour l'iodure). On ajoute alors à la solution alcaline un peu de sulfite de sodium, neutralise, acidifie et chasse l'excès de gaz sulfureux par ébullition.

Les halogénures sont dosés par potentiométrie des halogénures d'argent.

On utilise le montage potentiométrique du titromatic Guéré.

Détermination de la teneur en anhydride carbonique

1) L'échantillon est attaqué par une solution acide et le gaz carbonique est mesuré par volumétrie.

2) L'échantillon est chauffé à 1000°C dans un four tubulaire dans lequel on fait passer un courant d'oxygène. Le gaz passe dans un absorbeur à amiante sodée dont on mesure l'augmentation de poids.

Détermination de la teneur en eau

1) Mesure de la perte de poids de l'échantillon au cours du chauffage à 1000 ou 1050°C.

2) L'échantillon est chauffé à 1000 ou 1050°C dans un four tubulaire dans lequel on fait passer un courant d'oxygène sec. Le gaz passe dans un absorbeur à ponce phosphorique dont on mesure l'augmentation de poids.

Mesure de la capacité d'échange de cations (C.E.C.)

Cette mesure est effectuée sur le minéral de dimensions inférieures à 0,125 mm. Les cations échangeables du minéral sont remplacés par des ions ammonium d'une solution d'acétate d'ammonium molaire à pH 7.

Le minéral, très finement broyé, est attaqué par une solution d'acide sulfurique.

La solution, après addition de soude, est distillée. L'ammoniac dégagé est recueilli dans une solution d'acide borique, puis dosé par une solution d'acide chlorhydrique diluée.

Dosage de l'azote total

Dans ce cas, on n'effectue pas d'attaque acide.

Le minéral, très finement broyé, est additionné d'alliage de Dewarda et d'une solution de soude. La solution est distillée. L'ammoniac dégagé est recueilli dans une solution d'acide borique, puis dosé par une solution d'acide chlorhydrique diluée.

Dans ce mode opératoire, l'attaque à la soude en présence d'alliage de Dewarda peut paraître insuffisante. On constate par diffraction des rayons X que la vermiculite-réduite-K, après attaque par la soude en présence d'alliage de Dewarda, est devenue pratiquement amorphe. L'attaque préalable à l'acide sulfurique sur la vermiculite-réduite-K entraîne une perte d'azote comme le montrent les résultats suivants :

Mode d'attaque	m. atomes-g N/100 g minéral calciné à 1000°C
H_2SO_4 puis NaOH	3,2
H_2SO_4 puis alliage de Dewarda + NaOH	4,8
alliage de Dewarda + NaOH	10,1

La méthode a été vérifiée sur une vermiculite-NH_4.

Mode d'attaque	m. atomes-g N/100 g minéral calciné à 1000°C
H_2SO_4 puis NaOH	177
alliage de Dewarda + NaOH	167

La différence est de 6%. L'attaque par la soude en présence d'alliage de Dewarda est suffisante, d'autant plus que les quantités d'azote à doser sont faibles.

BIBLIOGRAPHIE

ADDISON, W.E. and SHARP, J.H.(1962).- Amphiboles.Part.III. The reduction of crocidolite. Journ. Chem. Soc., pp. 3693-3698.

ADDISON, W.E. and SHARP, J.H.(1963).- Redox behaviour of iron in hydroxylated silicates. Clays and Clay Minerals (11th Nat. Conf., 1962). Pergamon Press, pp. 95-104.

AMPHLETT, C.B. (1961).- Treatment and Disposal of Radioactive Wastes. Pergamon Press.

AMPHLETT, C.B. (1964).- Inorganic Ion Exchangers. Elsevier Publishing Company, pp. 297.

ANDRE, L. et LACROIX, J. (1967).- Mise en évidence de mouvements protoniques dans une vermiculite sous l'influence de cations monovalents à très faible énergie d'hydratation. C.R. Acad. Sci. Fr. 265, pp. 737-740.

ANDREW, R.W., JACKSON, M.L. and WADA, K. (1960).- Intersalation as a technique for differentiation of kaolinite from chloritic minerals by X-ray diffraction. Soil Sci., 24,5, pp. 422-424.

BARSHAD, I. (1948).- Vermiculite and its relation to biotite as revealed by base exchange reactions, X-Ray analysis, differential thermal curves, and water content. Amer. Min., 33, pp. 655-678.

BARSHAD, I.(1949).- The nature of lattice expansion and its relation to hydration in montmorillonite and vermiculite. Amer. Min., 34, pp. 675-684.

BARSHAD, I.(1954).- Cation exchange in micaceous minerals : II Replacibility of ammonium and potassium from vermiculite, biotite, and montmorillonite.Soil Sci., 78, pp. 57-76.

BASSETT, W.A. (1960).- Role of hydroxyl orientation in mica alteration. Bull.Geol. Soc. Amer., 71, 4, pp. 449-456.

BASSETT, W.A. (1963).- The Geology of vermiculite occurrences. Clays and Clay Minerals (10th Nat. Conf. 1961). Pergamon Press, pp. 61-69.

BESSON, H., CAILLERE, S., HENIN, S.(1966).- Etude sur la transformation de quelques types de micas par voie expérimentale. Bull. Groupe Fr. Arg., 17, 12, pp. 57-69.

BRADLEY, W.F. and SERRATOSA, J.M. (1960).- A discussion of the water content of vermiculite. Clays and Clay Minerals (7th Nat. Conf. 1958). Pergamon Press, pp. 260-270.

BRINDLEY, G.W. and YOUELL, R.F. (1953).- Ferrous chamosite and ferric chamosite. Miner. Mag., 30, 220, pp. 57-70.

BRONSON, R.D., SPAIN, J.M. and WHITE, J.L. (1960).- Potassium-depleted muscovite. Part. I. Preparation using filtration process for treatment with molten lithium nitrate. Clays and Clay Minerals (8th Nat. Conf., 1959). Pergamon Press pp. 39-43.

BROWN, G. (1953).- The dioctahedral analogue of vermiculite. Clay Min. Bull., 2, 10, pp. 64-69.

BROWN, G. (1961).- The X-ray identification and crystal structures of clay Minerals. Min. Soc. (Clay Min. Group). London p.319.

BRUNAUER, S., EMMETT, P.H. and TELLER, E. (1938).- Adsorption of gases in multimolecular layers. Journ. Amer. Chem. Soc., 60, pp. 309-319.

CAILLERE, S., HENIN, S. et GUENNELON, R. (1949).- Transformation expérimentale du mica en divers types de minéraux argileux par séparation des feuillets. C.R. Acad. Sci. Fr., 228, pp. 1741-1742.

CAILLERE, S. et HENIN, S. (1963).- Minéralogie des argiles. Masson et Cie. Paris, p. 142.

DELLYES, R. (1963).- Modification à la théorie B.E.T. et nouvelles possibilités d'application. Journ. Chim. Phys. , 60, pp. 1008-1016.

De MUMBRUM, L.E. (1959).- Exchangeable potassium levels in vermiculite and K-depleted micas, and implications relative to potassium levels in soils. Soil Sci., 23, 3, pp. 192-194.

De MUMBRUM, L.E. (1963).- Conversion of mica to vermiculite by potassium removal. Soil Sci., 96, 4, pp. 275-276.

ELLIS, B.G. and MORTLAND, M.M. (1959).- Rate of potassium release from fixed and native forms. Soil Sci., 23, 6, pp. 451-453.

FOSTER, M.D. (1960).- Interpretation of the composition of trioctahedral micas. U.S. Geol. Surv. Bull., 354 B, pp. 11-48.

FOSTER, M.D. (1963).- Interpretation of the composition of vermiculites and hydrobiotites. Clays and clay Minerals (10th Nat. Conf., 1961). Pergamon Press, pp. 70-89.

FRIPIAT, J.J. (1967).- Conférence à Strasbourg.

FRYSINGER, G.R. and THOMAS, H.C. (1961).- The ion exchange behavior of vermiculite biotite mixtures. Soil Sci., 91, 6, pp. 400-405.

GARRETT, W.G. and WALKER, G.F. (1959).- The cation-exchange capacity of hydrated halloysite and the formation of halloysite-salt complexes. Clay Min. Bull., 4, 22, pp. 75-80.

GATINEAU, L. et MERING, J. (1966).- Relations ordre-désordre dans les substitutions isomorphiques des micas. Bull. Gr. Fr. Arg., 18, pp. 67-74.

GLAESER, R. (1954).- Complexes organo-argileux et rôle des cations échangeables. Thèse, Paris.

GOLDSZTAUB, S. et WEY, R. (1956).- Echange de cations par la montmorillonite à température élevée. C.R. Acad. Sci. Fr., 243, pp. 261-263.

GRUNER, J.W. (1934,1).- The structures of vermiculites and their collapse by dehydration. Amer. Min., 19, 12, pp. 557-575.

GRUNER, J.W. (1934, 2).- Z. Krist. 88, 412 (A.S.T.M. 3-0881).

GUTH, J.L. (1964).- Préparation et propriétés de quelques aluminosilicates de sodium contenant des anions échangeables. Thèse, Strasbourg.

JACKSON, M.L., HSEUNG, Y, COREY, R.B., EVANS, E.J. and VAN DEN HEUVEL, R.C. (1952).- Weathering sequence of clay-size minerals in soils and sediments : II. Chemical weathering of layer silicates. Soil Sci., 16, 1, pp. 3-6.

JACKSON, M.L. (1962).- Significance of kaolinite intersalation in clay mineral analysis. Clays and clay Minerals (9th Nat. Conf., 1960). Pergamon Press, pp. 424-429.

KEAY, J. and WILD, A. (1961,1).- Hydration properties of vermiculite. Clay Min. Bull., 25, pp. 221-228.

KEAY, J. and WILD, A. (1961,2).- The kinetics of cation exchange in vermiculite. Soil Sci., 92, 1, pp. 54-60.

LE DRED, R. et WEY, R. (1964,1).- Sur l'insertion de chlorure de lithium entre les feuillets d'une vermiculite. C.R. Acad. Sci. Fr., 258, pp. 4295-4298.

LE DRED, R. et WEY, R. (1964,2).- Fixation d'halogénures alcalins par la vermiculite. Bull. Groupe Fr. Arg., 15, pp. 17-28.

McCONNELL, D. (1951,1).- The crystal chemistry of montmorillonite-I. Clay Min. Bull., 1, 6, pp. 178-179.

McCONNELL. D. (1951,2).- The crystal chemistry of montmorillonite-II, Calculation of the structural formula. Clay Min. Bull., 1, 6, pp. 179-188.

McCONNELL, D. (1950).- The crystal chemistry of montmorillonite. Amer. Min., 35, pp. 166-172.

MACKENZIE, R.C. (1957).- The differential thermal investigation of clays. Min. Soc. (Clay Min. Group), London, pp. 191-206.

MIDGLEY, H.G. and MIDGLEY, C.M. (1960).- The mineralogy of some commercial vermiculites. Clay Min. Bull., 4, 23, pp. 142-150.

MILLER, W.D. and KELLER, W.D. (1963).- Differentiation between endellite-halloysite and kaolinite by treatment with potassium acetate and ethylene glycol. Clays and clay Minerals (10th Nat. Conf., 1961). Pergamon Press, pp. 244-253.

MILLOT, G. (1964).- Géologie des argiles. Masson et Cie, Paris, pp. 413-421.

MORTLAND, M.M. (1958).- Kinetics of potassium release from biotite. Soil Sci., 22, 6, pp. 503-508.

MORTLAND, M.M. and LAWTON, K. (1961).- Relationships between particle size and potassium release from biotite and its analogues. Soil Sci., 25, 6, pp. 473-476.

MUKHERJEE, B. (1963).- The structure of vermiculite and some interstratifications. Clay Min. Bull., 5, 29, pp. 194-202.

NAGELSCHMIDT, G. (1937).- Z. Krist., 97, 519. (A.S.T.M. 2-0045).

NEWMAN, A.C.D. and BROWN, G. (1966).- Chemical changes during the alteration of micas. Clay Min., 6, 4, pp. 297-309.

NORRISH, K. and RAUSELL-COLOM, J.A. (1963).- Low-angle X-ray diffraction studies of the swelling of montmorillonite and vermiculite. Clays and clay Minerals (10th Nat. Conf. 1961), Pergamon Press, pp. 123-149.

PASCAL, P. (1956,1).- Traité de chimie minérale. Masson et Cie, Editeurs, 10, p. 277.

PASCAL, P. (1956,2).- Traité de chimie minérale. Masson et Cie, Editeurs, 10, p. 279.

PAULING, L. (1960).- The nature of the chemical bond. Cornell University Press, New York, p. 514.

RAMAN, K.V. and JACKSON, M.L. (1966).- Layer charge relations in clay minerals of micaceous soils and sediments. Clays and clay Minerals (14th Nat. Conf.), Pergamon Press, pp. 53-68.

REED, M.G. and SCOTT, A.D. (1962).- Kinetics of potassium release from biotite and muscovite in sodium tetraphenylboron solutions. Soil Sci., 26, 5, pp. 437-440.

ROBERT, M. et PEDRO, G. (1966).- Transformation d'une phlogopite en vermiculite par extraction du potassium. Bull. Groupe Fr. Arg., 17, 12, pp. 3-17.

ROUXHET, P., HERBILLON, A. et FRIPIAT, J.J. (1966).- Note sur la relation entre la vermiculitisation des micas et l'orientation des dipoles OH. pp. 3-9, Bull. Groupe Fr. Arg., 18, pp. 3-9.

SCOTT, A.D. and SMITH, S.J. (1966).- Susceptibility of interlayer potassium in micas to exchange with sodium. Clays and clay Minerals (14th Nat. Conf.), Pergamon Press, pp. 69-81.

SMITH J.V. and YODER, H.S. (1956).- Experimental and theorical studies of the mica polymorphs. Min. Mag., 31, pp. 209-225 (A.S.T.M. 10-495).

STEMPLE and BRINDLEY (1960).- J. Am. Ceram. Soc. 43,34 (A.S.T.M. 13-558).

VISWANATHAN, K. and [illegible] Subrata (1965).- The effect of Mg^{2+}-Fe^{2+} substitution on the cell dimensions of cummingtonites. Amer. Min., 50, pp. 1106-1112.

WADA, K. (1958).- Adsorption of alkali chloride and ammonium halide on halloysite.- Soil and Plant Food Tokyo, 3-4, 1, pp. 137-144.

WADA, K. (1959).- Oriented penetration of ionic compounds between the silicate layers of halloysite. Amer. Min., 44, pp. 153-165.

WADA, K. (1961).- Lattice expansion of kaolin minerals by treatment with potassium acetate. Amer. Min., 46, 1 and 2, pp. 78-91.

WADA, K. (1963).- Quantitative determination of kaolinite and halloysite by NH_4Cl retention. Amer. Min., 48, 11 and 12, pp. 1286-1299.

WALKER, G.F. and MILNE, A. (1950).- Hydration of vermiculite saturated with various cations. 4th Intern. Congr. Soil Sci., (Amsterdam) 2, pp. 62-67.

WALKER, G.F. and COLE, W.F.dans MACKENZIE, R.C. (1957).- The differential thermal investigation of clays. Min. Soc. (Clay Min. Group), London, p. 201.

WALKER, G.F. (1959).- Diffusion of exchangeable cations in vermiculite. Nature, 184, 18, pp. 1392-1393.

WALKER, G.F. (1960).- Macroscopic swelling of vermiculite crystals in water. Nature, 187, 4734, pp. 312-313.

WALKER, G.F. dans BROWN, G. (1961).- The X-Ray identification and crystal structures of clay minerals. Min. Soc. (Clay Min. Group), London, p. 297.

WALKER, G.F. (1963).- The cation exchange reaction in vermiculite. International Clay Conference (Stockholm), 14, pp. 177-181.

WEAVER, C.E., WAMPLER, J.M. and PECUIL, T.E. (1967).- Mössbauer analysis of iron in clay minerals. Science, 156, 3774, pp. 504-508.

WEY, R., LE DRED, R. et SCHOENFELDER, J. (1965).- Transformation rapide d'un interstratifié vermiculite-biotite en vermiculite par traitement oxydant en présence de NaCl. C.R. Acad. Sci. Fr., 260, pp. 1447-1449.

WEY, R., LE DRED, R. et SCHOENFELDER, J. (1966).- Transformation d'un mica partiellement vermiculitisé en vermiculite par oxydation du fer(II). Bull. Groupe Fr. Arg., 17, pp. 107-114.

WEY, R. et LE DRED, R. (1967,1).- Sur une réaction d'oxydo-réduction à l'intérieur d'un feuillet phylliteux. 92 Congr. Nat. Soc. Sav., (à paraître).

WEY, R. et LE DRED, R. (1967,2).- Influence des ions échangeables sur la transformation biotite-vermiculite. Bull. Groupe Fr. Arg., (à paraître).

WHITE, J.L. (1956).- Reactions of molten salts with layer-lattice silicates. Clays and clay Minerals (4th Nat. Conf., 1955), National Academy of Sciences, Washington, Publ. 456, pp. 133-146.

WHITE, J.L. (1958).- Layer charge and interlamellar expansion in a muscovite. Clays and clay Minerals (5th Nat. Conf. 1956), National Academy of Sciences, Washington, Publ. 566, pp. 289-294.

WILHELM, E. (1962).- Echange de cations d'une vermiculite, étude thermodynamique. Thèse, Strasbourg.

WURTZ, M. (1967).- Une nouvelle technique hydrothermale avec renouvellement constant de la solution. Application à l'échange d'ions et à la synthèse de silicates. Thèse, Strasbourg.

TABLE DES MATIERES

Introduction 1

A) Les silicates : classification structurale ... 3
B) Aspect géologique de la transformation mica-vermiculite 9
C) Aspect chimique de la transformation mica-vermiculite et connaissances actuelles 12

Chapitre I : Propriétés de la "vermiculite crue" commerciale 20

I) Description et propriétés de la "vermiculite crue" 20
II) Préparation et propriétés de l'interstratifié -Li et de l'interstratifié-K 29

Chapitre II : Action de solutions salines sur l'interstratifié 31

I) Adsorption de sels par l'interstratifié à température ordinaire (environ 20°C) 32
A) Paramètres de l'étude 32
B) Mode opératoire 32
C) Résultats expérimentaux 33
I) Interstratifié-initialement-Mg 33
II) Interstratifié-initialement-K 50
III) Interprétation des résultats 56

II) Adsorption de sels par l'interstratifié à haute température : 250°C 62
A) Paramètres de l'étude 62
B) Mode opératoire 63
C) Résultats expérimentaux 63
I) Interstratifié-initialement-Mg 63
II) Interstratifié-initialement-Li 67
III) Interprétation des résultats 69

III) Propriétés des interstratifiés salins obtenus . 71
A) Examen par diffraction des rayons X 71
I) Interstratifié-initialement-Mg après traitement par des solutions salines à 20°C 73
II) Interstratifié-initialement-Mg ou -Li après traitement par des solutions de chlorures alcalins à 250°C 79
III) Conclusion 83
B) Comportement dans l'eau 85

Chapitre III : Transformation de l'interstratifié en vermiculite 92
A) Plan de l'étude 92
B) Mode opératoire et observations 93
C) Résultats expérimentaux 94
I) Etude des modifications subies par le minéral 94
II) Influence des différents paramètres 96
III) Remarques concernant la densité de charge des feuillets 99
IV) Propriétés du minéral-Na 103
V) Composition chimique et formule structurale de la vermiculite-Na 111
VI) Interprétation des résultats 121
D) Formule structurale de l'interstratifié naturel 122

Chapitre IV : Interprétation structurale de l'adsorption de sel 126
I) Connaissances actuelles sur les complexes salins minéraux des phyllites 126
II) Interprétation structurale de l'adsorption de sel 129

Chapitre V : Essai de transformation vermiculite-mica par réduction 148

A) Plan de l'étude 148

B) Mode opératoire 149

C) Résultats expérimentaux 150

I) Possibilité d'obtention de vermiculite-réduite-M ($M^+ = K^+, NH_4^+, Na^+, Li^+$) à partir de vermiculite-Na gonflée 150

II) Possibilité d'obtention de vermiculite-réduite-K à partir de vermiculite-K gonflée 164

III) Propriétés des produits obtenus 165

IV) Conclusion 181

Chapitre VI : Quelques idées nouvelles sur la vermiculitisation 183

Résumé et conclusions 188

Annexe : Méthodes d'analyse chimique 192

Bibliographie 200

Propositions données par la Faculté
ou, éventuellement, seconde thèse :

Sur l'action des rayonnements de forte énergie sur les solides : cas particulier des silicates.

Strasbourg, le 26 avril 1968
Le Président du Jury,

signé : J. BYE

VU et permis d'imprimer

Strasbourg, le 26 avril 1968

Le Doyen,

J.H. VIVIEN